Série A, N° 3680
N° d'ordre 4532

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

André BLANDIN

1ère THÈSE :

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES IMPURETÉS DANS LES MÉTAUX

2ème THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 10 Avril 1961, devant la Commission d'Examen

MM. GUINIER — Président
AIGRAIN, FRIEDEL, NÉEL.... — Examinateurs

Série A, N° 3680
N° d'ordre 4532

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

André BLANDIN

1ère THÈSE :

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES IMPURETÉS DANS LES MÉTAUX

2ème THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 10 Avril 1961, devant la Commission d'Examen

MM. GUINIER — Président
AIGRAIN, FRIEDEL, NÉEL.... — Examinateurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen ..... J. PÉRÈS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.
BARRABE	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
PLANTEFOL	T	Botanique.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie et Cristallogr.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER	T	Physiologie des fonctions.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN ..	T	Biologie animale (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
P. DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie (Orsay).
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).
LUCAS	T	Recherches physiques.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
M. MORAND ...	T	Enseignement de Physique.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.).
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
Mlle CAUCHOIS.	T	Chimie physique.
THELLIER	T	Physique du Globe.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).
PONCIN	T	Mécanique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
QUÉLET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER ..	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
JACQUINOT	T	Spectroscopie (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES ...	T	Théories physiques.
M. PRUVOST ...	T	Géologie.
AMIEL	T	Chimie des solides.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallogr.
J.-P. MATHIEU .	T	Recherches physiques.
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Th. des fonct. et Topologie.
FELDMANN	T	Biologie végétale (P.C.B.).
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des probabilités.
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation (Techn. aéronaut.).
BRELOT	T	Calcul différentiel.
NORMANT	T	Synthèse organique générale.
BÉNARD	T	Chimie (E.N.S.C.P.).
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUE	T	Statistiques mathématiques.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végét. (E.N.S.).
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
Mlle LE BRETON	T	Physiologie.
SALEM	T	Mathématiques générales.
LELONG	T	Mathématiques générales.
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD	T	Géographie physique et géologie dynamique.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
PISOT	T	Calcul des probabilités.
E. ROCH	T	Géologie.
SCHATZMANN ..	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER	T	Physique (P.C.B.).

Rizet	T	Génétique (Orsay).
Routhier	T	Géologie appliquée.
Mme Tonnelat	T	Relativité.
Dixmier	T	Mathématiques (M.P.C.).
Souchay	T	Chimie (P.C.B.).
Aigrain	T	Electrotechnique générale.
Brusset		Chimie minérale.
M. Lévy	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
Mme Chaix	T	Chimie biologique.
Mme Hurel-Py		Biologie végétale (P.C.B.).
Piaux	T	Chimie (S.P.C.N.).
Brun	T	Mécanique expérimentale des fluides.
Lederer	T	Chimie biologique.
Mme Dubreil	T	Mathématiques.
Mme Lelong	T	Mathématiques (E.N.S.).
Bellair	T	Géologie (S.P.C.N.).
Cotte	T	Physique (M.P.C.).
J.-E. Dubois	T	Chimie (M.P.C.).
Lamotte	T	Zoologie (E.N.S.).
André Michel	T	Chimie minérale (Orsay).
Olmer	T	Energétique général.
Rouault	T	Physique.
Gauthier	T	Mécanique appliquée.
Barchewitz	T	Chimie physique.
Brossel	T	Physique atomique.
Buser		Biologie animale (P.C.B.).
Camus		Biologie végétale (P.C.B.).
Castaing	T	Physique (Orsay).
Curien	T	Minéralogie et Cristallogr.
Moyse	T	Physiologie végét. (Orsay).
Pannetier	T	Chimie (Orsay).
Possompes	T	Biologie animale (P.C.B.).
Pullmann		Chimie théorique.
Teillac	T	Physique nucléaire et Radioactivité (Orsay).
Tonnelat		Biologie physico-chimique.
Ville	T	Econométrie.
Willemart		Chimie (P.C.B.).
Dodé	T	Chimie (Orsay).
Freymann	T	Physique (S.P.C.N.).
Guinochet	T	Biologie végétale (Orsay).
Rollet	T	Chimie (P.C.B.).
Mlle Josien	T	Chimie (P.C.B.).
Chevalley	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
Arnoult	T	Electronique (Orsay).
Chapelle	T	Physique (Orsay).
Delange	T	Mathématiques (Orsay).
Deny	T	Mathématiques gén. (Orsay).
Germain	T	Mécanique théorique des fluides.
G. Lucas	T	Géologie.
Allard		Chimie physique.
Berthelot	T	Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay).
Bricard		Météorologie.
Mme Albe-Fessard		Psychophysiologie.
Friedel		Physique des solides (Orsay).
M. Julia		Chimie organique structurale.
Lender		Biologie animale (S.P.C.N.) (Orsay).
Magat		Physico-chimie des rayonnements.
Mlle Quintin	T	Electrochimie.
Monod	T	Biochimie cellulaire.
Benoit	T	Physiologie animale (Orsay).
de Possel	T	Analyse numérique.
Charlot	T	Chimie analytique.
Haissinsky	T	Radiochimie.
Lemée	T	Physiologie B.M.P.V. (Ors.).
Guérin	T	Chimie (Orsay).
M. Chatelet		Chimie (P.C.B.).
Jean		Physique (Orsay).
Mattler	T	Physique (Orsay).
Louis Michel		Physique théorique (Orsay).
Rumpf		Chimie (P.C.B.).
Bergérard		Biologie animale (S.P.C.N.) (Orsay).
Bertein		Electronique (Orsay).
Bouissières		Chimie des radioéléments (Orsay).
Mme Couture		Thermodynamique et Mécanique physique.
Ellenberger		Géologie appliquée.
Franc		Biologie animale (P.C.B.).
Schnell		Botanique tropicale (Orsay).
Stolkowski		Biologie animale (P.C.B.).
Acher		Chimie biologique (Orsay).
Baudoin		Biologie.
Beaumont		Biologie animale.
Blamont		Géophysique Ionosphère.
Bourreau		Biologie végétale (S.P.C.N.) (Orsay).
D. Curie		Physique (M.G.P.).
Durand-Delga		Géologie.
Fréon		Chimie organique (Orsay).
Heller		Physiologie végétale.
Tortrat		Calcul des probabilités.
Cailleux		Géologie (S.P.C.N.).
Magnan	T	Physique (P.C.B.).
Daudel		Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
Mlle Fourcroy		Biologie végétale (S.P.C.N.).
Barraud		Physiologie cellulaire.
Mme Fourès-Bruhat	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.
Mlle Veil		Physiologie générale.
Lwoff	T	Microbiologie.
Siestrunck	T	Mécanique physique et expérimentale.
Lacombe	T	Métallurgie (Orsay).
Brochard	T	Physique (P.C.B.) (Orsay).
Cabannes	T	Mécanique générale.
Lesieur	T	Math. (M.P.C.) (Orsay).
Mazet	T	Mécanique générale (Orsay).

Secrétaire général ..... R. Poullain

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A mes parents

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538121_0014

Ce travail a été effectué dans le groupe du Professeur J. Friedel dont la direction et les conseils, l'amitié quotidienne, m'ont constamment aidé. Je tiens à lui exprimer ici ma profonde gratitude.

Je remercie les Drs. E. Daniel et P.G. de Gennes pour les nombreuses discussions que nous avons eues en commun et l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Table des matières

		Page
	Introduction	2
I.-	Structure électronique des impuretés et oscillations de densité électronique à longue distance	5
	A.- La méthode de Hartree	5
	B.- Généralisation au cas d'électrons de Bloch	8
	1.- Diffusion des électrons de Bloch	8
	2.- Calcul des variations de densité de charge à grande distance	11
	3.- Conclusion	13
	C.- Influence de l'interaction coulombienne sur les propriétés de l'écran. Réponse à une charge localisée	15
	1.- La constante diélectrique	16
	2.- Calcul de la constante diélectrique statique et des propriétés de l'écran dans diverses approximations	17
	3.- Comparaison des résultats obtenus	20
	D.- Conclusion	23
II.-	Influence des oscillations de densité électronique sur la résonance magnétique des alliages dilués	24
	A.- Résultats expérimentaux	24
	B.- Origine des gradients de champ autour d'une impureté	27
	1.- Rôle des déformations élastiques	27
	2.- Gradients de champ produits autour d'une charge dans un gaz d'électrons libres	28
	3.- Gradients de champ dans une structure périodique	30
	C.- Evaluation numérique des gradients de champ et comparaison avec les résultats expérimentaux	32
	1.- Influence de l'impureté. Calcul de α_F et Ψ_F	33
	2.- Influence de la matrice. Calcul du coefficient d'augmentation μ	35
	3.- Comparaison avec les résultats expérimentaux	36

III.- Structure électronique des impuretés de transition et oscillations de densité de spin 39

A.- Structure électronique des impuretés de transition dans les métaux 39

1.- Electrons d liés (Ruderman, Kittel, Yosida) 40
2.- Polarisation de spin self-consistante 43
3.- Stabilité de la polarisation 45
4.- Comparaison avec l'expérience 49

B.- Interactions à grande distance dans les alliages dilués 52

1.- Oscillations de densité de spin 52
2.- Rôle des oscillations de densité de spin dans la résonance magnétique nucléaire des alliages dilués 54
3.- Evidence expérimentale de phénomènes coopératifs dans les alliages Cu Mn 57
4.- Phénomènes coopératifs dans les alliages Cu Mn 58

Conclusion 64

Appendice A. Généralisation de la règle de somme de Friedel 65

Appendice B. Le théorème optique pour des électrons de Bloch 69

Appendice C. Calcul des variations de densité électronique dans l'approximation de Hartree pour de faibles perturbations 72

Appendice D. Approximations de Hartree self-consistante et de la phase aléatoire 74

Appendice E. Approximation sphérique (ou de Wigner-Seitz) 76

Bibliographie 79

Introduction

La structure électronique des impuretés dans les métaux a donné lieu, depuis longtemps, à de nombreux travaux. Un bref rappel des principaux résultats de la théorie des alliages permettra de situer les problèmes étudiés dans ce mémoire.

Les premières études ont été faites par Mott et Jones[31] : le modèle des "bandes rigides" a eu de nombreux succès, en particulier l'explication des règles de Hume-Rothery[22]. Mott[31], décrivant plus en détail l'écran fourni par les électrons autour de chaque impureté par la méthode de Thomas-Fermi, donnait une explication qualitative de la résistance électrique due aux impuretés.

Friedel, en approfondissant la théorie de l'écran, démontrait une règle de self-consistance applicable au potentiel qui décrit l'écran électronique dans l'approximation des électrons indépendants.

En dérivant la règle de Friedel[13], on peut voir qu'il existe, en dehors de l'écran électronique concentré autour de l'impureté, des petites variations de densité électronique à grande distance de l'impureté oscillant avec un vecteur d'onde $2\,k_F$ (k_F, vecteur d'onde à la surface de Fermi) et décroissant en r^{-3}.

C'est l'étude de ces effets à grande distance qui est l'objet de ce mémoire. Mais, avant d'entreprendre une étude détaillée de l'existence et des conséquences des oscillations à grande distance sur les propriétés des impuretés, nous rappellerons comment ces oscillations ont déjà été introduites avec succès dans l'explication de certaines observations expérimentales.

1.- Le couplage indirect entre spins nucléaires.

Pour expliquer les largeurs de raies observées dans la résonance nucléaire des métaux purs, Ruderman et Kittel[43] ont montré l'existence d'un couplage d'échange entre spins nucléaires par l'intermédiaire des électrons de conduction.

L'interaction de contact de Fermi entre spins nucléaire et électronique qui donne lieu à la structure hyperfine des spectres atomiques, peut (en considérant les électrons de conduction comme des électrons libres avec une fonction d'onde modulée par une fonction atomique) se mettre sous la forme $A\,\delta(\vec{r} - \vec{R})\,\vec{S}\,.\,\vec{I}$. ($\vec{S}$ est le spin électronique, $\vec{I}$, le spin nucléaire du noyau au site $\vec{R}$ et A est proportionnel à la constante de couplage hyperfin). L'hamiltonien pour 2 spins nucléaires aux sites 1 et 2 est :

$$H = \sum_i \left[A_1 \delta(\vec{r}_i - \vec{R}_1)\vec{S}_i.\vec{I}_1 + A_2\,\delta(\vec{r}_i - \vec{R}_2)\vec{S}_i.\vec{I}_2 \right] .$$

En appliquant la théorie des perturbations au second ordre, on obtient une interaction entre les spins 1 et 2 ($R = |\vec{R}_1 - \vec{R}_2|$) :

$$H(1,2) = A_1 A_2 \ \text{trace} \left\{ (\vec{S}.\vec{I}_1)(\vec{S}.\vec{I}_2) \right\} \int_{k<k_F} \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3} \int_{k'>k_F} \frac{d^3\vec{k}'}{(2\pi)^3} \frac{e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{R}}}{\frac{k^2}{2} - \frac{k'^2}{2}} + \text{cc.}$$

La trace et les intégrales évalués, il vient(*) :

$$H(1,2) = A_1 A_2 \ \frac{4\,k_F^4}{(2\pi)^3}\, f(2\,k_F R)\ \vec{I}_1.\vec{I}_2 \qquad (1)$$

avec

$$f(x) = \frac{x\cos x - \sin x}{x^4} \quad . \qquad (2)$$

On peut interpréter ce résultat de la manière suivante : le spin nucléaire $\vec{I}_1$ polarise la bande de conduction (ici, il s'agit d'une polarisation de spin). Le spin nucléaire $\vec{I}_2$ interagit par interaction de contact avec la polarisation créée. Ainsi la perturbation créée dans la bande de conduction par le spin nucléaire donne lieu à des modifications de la structure électronique qui, à grande distance, se comportent, d'après la formule (1), comme

$$\frac{\cos 2\,k_F R}{R^3}$$

(*) Nous utiliserons, sauf indication contraire, le système d'unités atomiques $\hbar = m = e = 1$.

2.- La variation du déplacement de Knight dans les alliages

L'explication de la diminution du déplacement de Knight dans les alliages dilués[10)3)] est fondée sur des bases analogues. Dans le cas du déplacement de Knight, il faut connaître le changement de densité électronique créé par les électrons au niveau de Fermi , autour d'une impureté; on peut montrer que le changement relatif de densité électronique au niveau de Fermi et à la distance r a la forme asymptotique suivante :

$$\frac{\Delta \rho^F(r)}{\rho_0^F(r)} \simeq \alpha \frac{\sin(2 k_F r + \varphi)}{r^2} \quad , \qquad (3)$$

α et φ étant des constantes. La décroissance en r^{-2} est due au fait que, dans ce cas, on ne s'intéresse pas à la variation totale de densité électronique, mais uniquement aux variations créées par les électrons près du niveau de Fermi.

Les deux exemples ci-dessus montrent l'intérêt d'une étude systématique des effets à grande distance autour d'une perturbation dans un métal.

Les résultats de cette étude sont présentés dans ce mémoire où l'intérêt a été centré sur les phénomènes faisant intervenir l'ensemble de la bande de conduction. La première partie justifie l'existence et la forme des oscillations de densité électronique autour d'une perturbation. Les résultats obtenus sont utilisés dans la seconde partie pour expliquer les effets quadrupolaires observés dans la résonance magnétique nucléaire des alliages dilués. La troisième partie est consacrée aux impuretés de transition : après avoir discuté la structure électronique des impuretés de transition dans les métaux, nous montrons l'existence d'une polarisation de spin dans la bande de conduction et en étudions les conséquences.

I.- Structure électronique des impuretés et oscillations de densité électronique à longue distance.

Le but de ce chapitre est de montrer et justifier l'existence des oscillations de charge à grande distance. Nous nous placerons dans le cas d'une impureté en position de substitution dans un métal.

Dans la première section, nous simplifions le problème au cas d'électrons libres (c'est-à-dire non soumis à un potentiel périodique) perturbés par une charge ponctuelle Z. L'approximation de Hartree des électrons indépendants permet de déduire le système par un potentiel à un électron représentant l'ensemble des effets de la charge centrale Z et de son écran sur le mouvement d'un électron. Nous en déduisons l'existence d'effets à grande distance. La deuxième section étend ces résultats au cas d'électrons de Bloch, soumis à un potentiel périodique. Enfin, la troisième partie justifie ces résultats : nous montrons comment les caractéristiques de l'écran sont liées aux propriétés de la constante diélectrique du milieu. L'influence de l'interaction coulombienne entre électrons ne modifie pas sensiblement les oscillations à grande distance.

A.- La méthode de Hartree (pour des électrons libres).

Cette approximation décrit le mouvement d'électrons indépendants. L'effet global d'une charge ponctuelle Z et de son écran est alors représenté par un potentiel $V(\vec{r})$ ne possédant pas de terme coulombien à grande distance. Nous ne connaissons pas en détail les propriétés de $V(\vec{r})$, mais Friedel[13] a démontré que le potentiel $V(\vec{r})$ devait satisfaire une condition de self-consistance :

$$Z = \frac{2}{\pi} \sum_{\ell} (2\ell + 1)\, \eta_\ell(E_F) \qquad (I.1)$$

où les $\eta_\ell(E_F)$ sont les déphasages créés par le potentiel $V(\vec{r})$ et décrivant la diffusion au niveau de Fermi. Une seconde condition doit

être imposée à $V(\vec{r})$: que le rayon moyen d'action soit de l'ordre de grandeur du paramètre de Thomas-Fermi λ tel que $\lambda^2 = 4\, k_F/\pi$.

Ces deux conditions semblent donner un large choix de $V(\vec{r})$, mais pratiquement seuls les déphasages $\eta_0(E)$ $\eta_{11}(E)$ sont différents de zéro de manière appréciable. En imposant deux conditions, η_0 et η_1 sont déterminés et les propriétés à assez grande distance de $V(\vec{r})$, ne dépendant que des déphasages, sont peu sensibles au choix de $V(\vec{r})$.

Regardons maintenant la variation de densité électronique à grande distance de l'origine (les résultats présentés ci-dessous ne sont pas nouveaux[13] ; nous en présentons une démonstration par ondes progressives qui nous sera utile par la suite - cf. électrons de Bloch -).

La fonction d'onde décrivant la diffusion vers l'avant d'un électron de vecteur d'onde $\vec{k}$ et d'énergie $E = \frac{1}{2} k^2$:

$$\psi^+_{\vec{k}} = V^{-\frac{1}{2}} \left[e^{i\vec{k}\,\vec{r}} + g_k(\vec{r}) \right] .$$

La variation de densité électronique par unité d'énergie est alors (en tenant compte des deux directions de spins) :

$$\Delta \rho_k(\vec{r}) = \frac{2k}{(2\pi)^3} \int \left[g_{\vec{k}}(\vec{r})\, e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} + cc + \left| g_{\vec{k}}(\vec{r}) \right|^2 \right] d\Omega \qquad (I.2)$$

et le changement total de densité électronique est obtenu en sommant (I.2) dans la bande jusqu'au niveau de Fermi :

$$\Delta \rho(\vec{r}) = \int_0^{k_F} \Delta \rho_k(\vec{r})\, k\, dk . \qquad (I.3)$$

On voit sur les expressions (I.2) et (I.3) que le calcul de la densité à l'origine dépend du calcul détaillé des fonctions d'onde. Daniel[10] a montré que la densité totale, ou par unité d'énergie, était finie à l'origine.

A grande distance de l'origine, nous pouvons calculer la forme asymptotique de (I.2) et (I.3) :

$$g_{\vec{k}}(\vec{r}) = f^{+}_{\vec{k}}(\theta)\ \frac{e^{ikr}}{r}$$

où $f^{+}_{\vec{k}}(\theta)$ est l'amplitude de diffusion vers l'avant.

Alors $\Delta\rho_k(\vec{r})$ prend la forme après intégration par parties et en conservant le terme principal :

$$\Delta\rho_k(\vec{r}) \simeq \frac{k}{4\pi^3}\left[\frac{2\pi f^{+}_{\vec{k}}(\pi)}{ikr^2} + cc - \frac{2\pi f^{+}_{\vec{k}}(0)}{ikr^2} - cc + \frac{1}{r^2}\int \left| f^{+}_{\vec{k}}(\theta)\right| d\Omega\right]$$

que nous pouvons simplifier en utilisant le théorème optique[44] :

$$\int \left|f^{+}_{k}(\theta)\right|^2 d\Omega = \frac{4\pi}{ik}\ \mathrm{Im}\ f^{+}_{\vec{k}}(0) \quad . \tag{I.4}$$

Il vient :

$$\Delta\rho_k(\vec{r}) \simeq \frac{f^{+}_{k}(\pi)\ e^{2ikr} + cc}{2\pi i r^2} \quad .$$

Cette expression ne dépend que de l'amplitude de diffusion vers l'arrière et peut être écrite en utilisant la relation donnant l'amplitude de diffusion en fonction des déphasages :

$$f^{+}_{\vec{k}}(\theta) = \frac{1}{2ik}\sum_{\ell}(2\ell+1)\left[e^{2i\eta_\ell(E)} - 1\right] P_\ell(\cos\theta)$$

$$\Delta\rho_k(\vec{r}) = +\frac{\alpha}{\pi^2 kr^2}\sin(2kr + \varphi) \tag{I.5}$$

où α et φ sont déterminés par :

$$\begin{cases} \alpha\sin\varphi = \sum_{\ell}(-)^{\ell}(2\ell+1)\sin^2\eta_\ell(E) \\ \alpha\cos\varphi = \frac{1}{2}\sum(-)^{\ell}(2\ell+1)\sin 2\eta_\ell(E) \end{cases} \tag{I.6}$$

Le terme principal du changement total de densité électronique est donné par intégration par parties :

$$\Delta\rho(\vec{r}) = -\frac{k_F}{4\pi^2 r^3}\left[f^{+}_{k_F}(\pi)\ e^{2ik_F r} + cc\right]$$

$$= -\frac{\alpha_F}{2\pi^2 r^3}\cos(2k_F r + \varphi_F) \tag{I.7}$$

où α_F et φ_F sont pris maintenant au niveau de Fermi.

Nous avons ainsi une description de l'écran qui a les propriétés suivantes :

1.- La charge électronique d'écran est égale à Z (en satisfaisant la règle de Friedel) ce qui assure l'absence de terme coulombien en $\frac{1}{r}$ à grande distance.

2.- La densité à l'origine est finie.

3.- Il existe des oscillations de densité électronique à grande distance, le changement de densité totale ayant un comportement oscillant avec le vecteur d'onde $2\,k_F$ et décroissant en r^{-3}.

On peut se demander dans quelle mesure l'interaction coulombienne entre électrons modifie ces résultats, en particulier si elle n'a pas pour effet d'écranter les oscillations à grande distance. C'est ce que nous étudierons dans la section C, mais nous allons auparavant étendre ces résultats au cas d'électrons de Bloch.

B.- Généralisation au cas d'électrons de Bloch.

Dans ce deuxième paragraphe, nous généralisons les résultats obtenus dans le premier paragraphe pour les électrons libres : nous nous plaçons donc dans l'approximation de Hartree, la structure périodique introduit quelques nouveaux concepts intéressants. Nous rappelons d'abord sommairement les résultats obtenus par Roth[40] dans la diffusion d'électrons de Bloch par un potentiel. Nous discutons ensuite l'existence et la forme des oscillations de densité électronique à grande distance et montrons qu'elles ne dépendent que de "l'amplitude de diffusion vers l'arrière" au niveau de Fermi (nous préciserons plus loin la signification de la "diffusion vers l'arrière").

1.- Diffusion des électrons de Bloch par un potentiel $V(\vec{r})$.

Les fonctions d'onde électroniques dans un potentiel périodique ont la forme :

$$\varphi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}}\, u_n(\vec{r}, \vec{k})$$

où $u_n(\vec{r}, \vec{k})$ est une fonction périodique. Leur énergie est $E_n(\vec{k})$. Si

l'on introduit un potentiel perturbateur $V(\vec{r})$, on peut montrer que les fonctions d'ondes diffusées correspondant à la diffusion vers l'avant prennent la forme :

$$\Psi^{+}_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \varphi_{n\vec{k}}(\vec{r}) - \frac{1}{4\pi}\int G^{+}_{0}(\vec{r},\vec{r'},E)V(\vec{r'})\,\Psi^{+}_{n\vec{k}}(\vec{r'})\,d^{3}\vec{r'}$$

où $G^{+}_{0}(\vec{r},\vec{r'},E)$ est la fonction de Green(*) pour l'énergie E :

$$G^{+}_{0}(\vec{r},\vec{r'},E) = -\frac{1}{2\pi^{2}}\sum_{n}\int d^{3}\vec{k}\,\frac{\varphi_{n\vec{k}}(\vec{r})\,\varphi^{*}_{n\vec{k}}(\vec{r'})}{E - E_{n}(\vec{k}) + i\varepsilon}\quad .$$

Alors, Roth[40] a montré que la forme asymptotique à grande distance de $\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ est :

$$\varphi_{n\vec{k}}(\vec{r}) + \sum_{\substack{m\\ \vec{k}_i}}\frac{f^{+}_{mn}(\vec{k},\vec{k}_i)\,e^{\,i\,\Phi_i}}{\left|\vec{r}.\bar{\bar{\alpha}}_i^{-1}.\vec{r}\,\det\,\bar{\bar{\alpha}}_i\right|^{\frac{1}{2}}}\,\varphi_{m\vec{k}_i}(\vec{r})\quad . \qquad (I.8)$$

$f^{+}_{mn}(\vec{k},\vec{k_i})$ est la généralisation de l'amplitude de diffusion :

$$f^{+}_{mn}(\vec{k},\vec{k_i}) = -\frac{1}{2\pi}\int \varphi^{*}_{m\vec{k_i}}(\vec{r'})\,V(\vec{r'})\,\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r'})\,d^{3}\vec{r'}\quad . \qquad (I.9)$$

La sommation sur m et $\vec{k_i}$ est étendue à toutes les bandes(**) et points de l'espace réciproque où

$$E_{m}(\vec{k_i}) = E$$

et

$$\vec{\nabla}_{\vec{k}}\,E_{m}(\vec{k_i}) = \lambda\vec{r} \qquad \lambda > 0\quad .$$

(*) Nous laissons de côté le problème de l'analyticité des fonctions $E_n(\vec{k})$ et $\varphi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ et supposerons que les expressions $\left[E-E_n(\vec{k})+i\varepsilon\right]^{-1}$ etc.. ont un sens. Ce problème délicat n'a pu, jusqu'à présent, être traité qu'à une dimension[23)28)].

(**) Par la suite, nous négligerons les indices m ou n, sachant que dans toutes les sommes sur $\vec{k_i}$, nous avons à tenir compte de toutes les bandes.

$\overline{\overline{\alpha}}_i$ est le tenseur de l'inverse des masses effectives :

$$\overline{\overline{\alpha}}_i = \vec{\nabla}_k \vec{\nabla}_k E_n(\vec{k}_i)$$

et ϕ_i un facteur de phase valant

0 si $\overline{\overline{\alpha}}_i$ est défini positif,

π si $\overline{\overline{\alpha}}_i$ est défini négatif,

$\pi/2$ si $\overline{\overline{\alpha}}_i$ est non défini.

On peut avoir une idée physique assez simple de ce résultat : Considérons par exemple une structure de Bloch à deux dimensions à maille élémentaire rectangulaire où la surface $E(\vec{k}) = E$ est comprise dans une seule bande. Dans la direction $\vec{r}$ indiquée sur la figure 1, l'onde sortante comprend deux termes correspondant aux deux points de la courbe $E = E(\vec{k})$ ayant un gradient parallèle et de même sens que $\vec{r}$. L'onde diffusée dans la direction $\vec{r}$ a sa vitesse de groupe $\vec{\nabla}_{\vec{k}} E(\vec{k})$ parallèle à $\vec{r}$.

Maintenant que nous avons la forme asymptotique de l'onde diffusée, nous pouvons discuter les propriétés de l'écran électronique accumulé autour de la perturbation, en particulier la charge totale d'écran.

Dans ce cas, on ne peut pas diagonaliser simplement la matrice de déphasage η, comme il est possible de le faire pour des particules libres diffusées par un potentiel central. On peut faire un calcul direct de la charge d'écran produite par la perturbation, en considérant l'amplitude de diffusion $f^+(\vec{k},\vec{k'})$ définie en (I.8) comme l'élément de matrice de l'opérateur $e^{i\eta} \sin\eta$ entre les états $\vec{k}$ et $\vec{k'}$. En fait, la règle de somme de Friedel est une règle de trace et elle peut être généralisée à tout système (cf. Appendice A). La charge de l'écran pour les électrons d'énergie inférieure à E est égale à :

$$\frac{2}{\pi} \text{ trace}_E \eta \qquad \text{(I.10)}$$

où η est l'opérateur déphasage, diagonal en énergie, et la trace est prise sur les fonctions propres d'énergie E. La condition de self-consistance pour "écranter" une charge ponctuelle Z est que le poten-

tiel $V(\vec{r})$ dans la structure périodique donne lieu à une matrice η telle que

$$Z = \frac{2}{\pi} \text{ trace } {}_E\eta \quad .$$

2.- Calcul des variations de densité de charge à grande distance.

La variation de densité électroniquecréée par la diffusion de l'électron de fonction d'onde de vecteur $\vec{k}$ est :

$$\Delta\rho_{\vec{k}}(\vec{r}) \simeq \left|\psi^+_{\vec{k}}\right|^2 - \left|\varphi_{\vec{k}}\right|^2 = \sum_{\vec{k}_i} \frac{a_i^*}{r} \varphi^*_{\vec{k}_i}(\vec{r})\, \varphi_k(\vec{r})\, f^{*+}(\vec{k},\vec{k}_i) + cc$$

$$+ \sum_{\vec{k}_i \vec{k}_j} \frac{a_i^* a_j}{r^2} \varphi^*_{\vec{k}_i}(\vec{r})\ \varphi_{\vec{k}_j}(\vec{r})\ f^{*+}(\vec{k},\vec{k}_i) f^{+}(\vec{k},\vec{k}_j)$$

où l'on a noté $\frac{a_i}{r}$ l'expression $\dfrac{e^{i\varphi_i}}{\left|\vec{r}.\ \overline{\overline{\alpha}}_i^{-1}\vec{r}\ \det \overline{\overline{\alpha}}_i\right|^{\frac{1}{2}}}$ qui restera constante dans toute la suite puisque nous nous intéressons à une valeur déterminée de $\vec{r}$, définissant ainsi des vecteurs $\vec{k}_i$ et φ_i et $\overline{\overline{\alpha}}_i$ ne dépendant que de E. La variation de densité par unité d'énergie, pour l'énergie E a pour valeur asymptotique (en tenant compte des deux directions de spin) :

$$\Delta\,\rho_E(\vec{r}) \simeq \frac{2}{(2\pi)^3}\int \Delta\rho_{\vec{k}}(\vec{r})\ \frac{dS_{\vec{k}}}{\left|\vec{\nabla}_{\vec{k}} E(\vec{k})\right|} \qquad (I.11)$$

Dans cette intégrale, il y a deux genres de termes :

$$a) \quad A_i = \frac{a_i^*}{r} \varphi^*_{k_i}(r) \int \varphi_k(\vec{r})\ f^{*+}(\vec{k},\vec{k}_i)\ \frac{dS_{\vec{k}}}{\left|\vec{\nabla}_{\vec{k}} E(\vec{k})\right|}$$

qui peut s'écrire

$$\frac{a_i^*}{r}\varphi^*_{k_i}(r)\ u(\vec{r}, -i\vec{\nabla})\ f^{*+}(-i\vec{\nabla}, \vec{k}_i) \int \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}\, dS_{\vec{k}}}{\left|\vec{\nabla}_{\vec{k}} E(\vec{k})\right|}$$

où l'opérateur gradient opère toujours à droite et alors la fonction

$u(\vec{r}, -i\vec{\nabla})$ n'opère pas sur la partie spatiale incluse dans la fonction u. Le terme principal pour r grand de l'intégrale

$$\int e^{i\vec{k}.\vec{r}} \frac{dS_{\vec{k}}}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}} E(\vec{k})|}$$

a été calculé par Roth[40]. L'argument de phase stationnaire mentionné ci-dessus montre que le terme principal de cette intégrale pour grand r correspond aux points $\vec{k_j}$ de la surface E = cte pour lesquels $\vec{\nabla}_{\vec{k}} E(\vec{k_j})$ est parallèle à $\vec{r}$. Le calcul exact donne alors :

$$\int \frac{e^{i\vec{k}.\vec{r}}\, dS_{\vec{k}}}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}} E(\vec{k})|} = \sum_{\vec{k_j}} \left(\frac{2\pi a_j}{i\, r} e^{i\vec{k_j}\vec{r}} + cc \right) \qquad (I.12)$$

de telle sorte que :

$$A_i = \frac{2\pi}{ir^2} a_i^* \varphi^*_{\vec{k}_i} \left[a_j f^{*+}(\vec{k_j}, \vec{k_i}) \varphi_{\vec{k_j}}(r) - a_j^* f^{*+}(-\vec{k_j}, \vec{k_i}) \varphi_{-\vec{k_j}}(\vec{r}) \right] .$$

b) Un autre genre de termes est :

$$\frac{a_i^* a_j}{r^2} \varphi^*_{\vec{k}_i} \varphi_{\vec{k_j}}(\vec{r}) \int f^{*+}(\vec{k}, \vec{k_i}) f^{+}(\vec{k}, \vec{k_j}) \frac{dS_{\vec{k}}}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}} E(\vec{k})|} .$$

L'intégrale est calculée dans l'appendice B et est égale à :

$$\frac{2\pi r}{i} \left[f^{+}(\vec{k_i}, \vec{k_j}) - f^{*+}(\vec{k_j}, \vec{k_i}) \right] .$$

En groupant ces résultats, toute une série de termes s'annulent et on obtient pour $\Delta\rho_E(\vec{r})$ (en utilisant le fait que $\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varphi^*_{-\vec{k}}(\vec{r})$) :

$$\Delta\rho_E(\vec{r}) \simeq \frac{1}{2\pi^2 i r^2} \left[\sum_{ij} a_i a_j \varphi_{\vec{k_i}}(\vec{r}) \varphi_{\vec{k_j}}(\vec{r}) f^{+}(-\vec{k_j}, \vec{k_i}) - cc \right] . \qquad (I.13)$$

On peut alors déduire la variation totale de densité en sommant jusqu'au niveau de Fermi E_F :

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \int^{E_F} \Delta\rho_E(\vec{r})\, dE .$$

Nous gardons dans cette intégrale le terme principal en intégrant par parties, et en remarquant que $\vec{k}_i, \vec{k}_j$ sont fonctions de l'énergie E pour $\vec{r}$ donné. La primitive de $e^{i(\vec{k}_i + \vec{k}_j)\vec{r}}$ est :

$$\frac{e^{i(\vec{k}_i + \vec{k}_j)\vec{r}}}{i\left[\frac{1}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}} E(\vec{k}_i)|} + \frac{1}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}} E(\vec{k}_j)|}\right]}$$

et il vient pour le premier terme de $\Delta\rho$ décroissant en r^{-3} :

$$\Delta\rho(\vec{r}) \simeq -\frac{1}{2\pi^2 r^3}\left\{\sum_{i,j} a_i a_j \frac{\varphi_{\vec{k}_i}(\vec{r})\,\varphi_{\vec{k}_j}(\vec{r}) f^+(-\vec{k}_j, \vec{k}_i)}{\frac{1}{|\vec{\nabla}_k E(\vec{k}_i)|} + \frac{1}{|\vec{\nabla}_k E(\vec{k}_j)|}} + cc\right\} \qquad (I.14)$$

où maintenant les $\vec{k}_i$ sont pris au niveau de Fermi.

3.- Conclusion.

La formule (I.14) donnant les oscillations de charge est assez compliquée, mais on peut remarquer :

a) la décroissance en r^{-3} à grande distance,

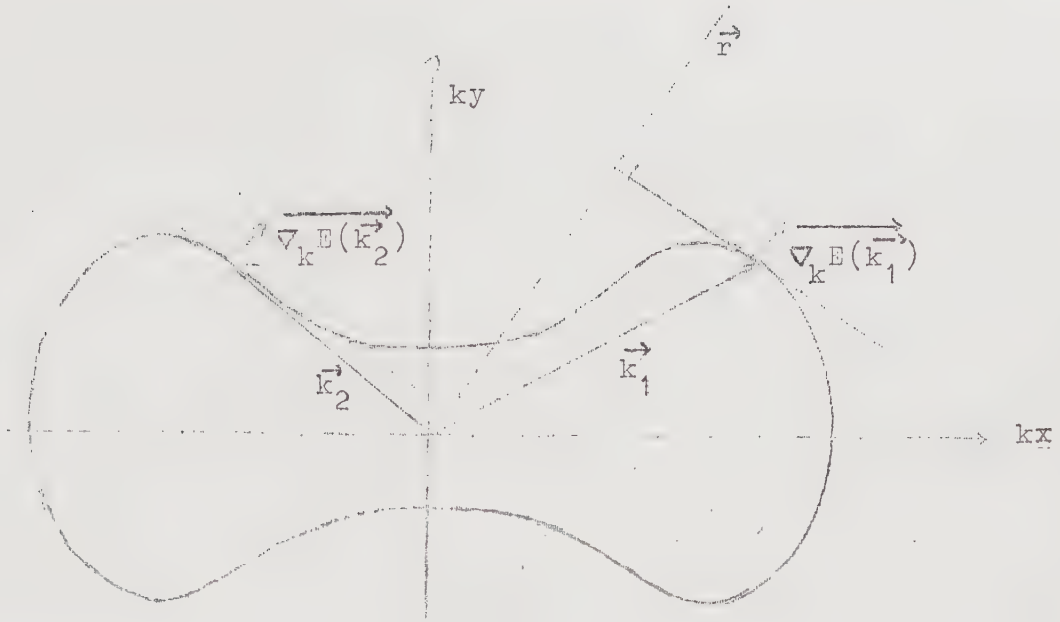
b) la seule présence des amplitudes de diffusion vers l'arrière $f^+(\vec{k}_i, -\vec{k}_j)$. Dans le cas général, on peut avoir plusieurs termes s'il existe plus d'un vecteur $\vec{k}_i$. Par exemple, dans le cas de la fig. 1, pour une onde incidente de vecteur $\vec{k}_1$, il existe deux amplitudes de diffusion vers l'arrière $f^+(\vec{k}_1, -\vec{k}_1)$, $f^+(\vec{k}_1, -\vec{k}_2)$.

c) (I.14) est la somme de termes oscillants avec les vecteurs d'onde $\vec{k}_i + \vec{k}_j$, modulés par les fonctions périodiques $u_{\vec{k}_i}(\vec{r})\, u_{\vec{k}_j}(\vec{r})$ prises au niveau de Fermi.

Dans le cas d'une surface de Fermi convexe, (I.14) se simplifie :

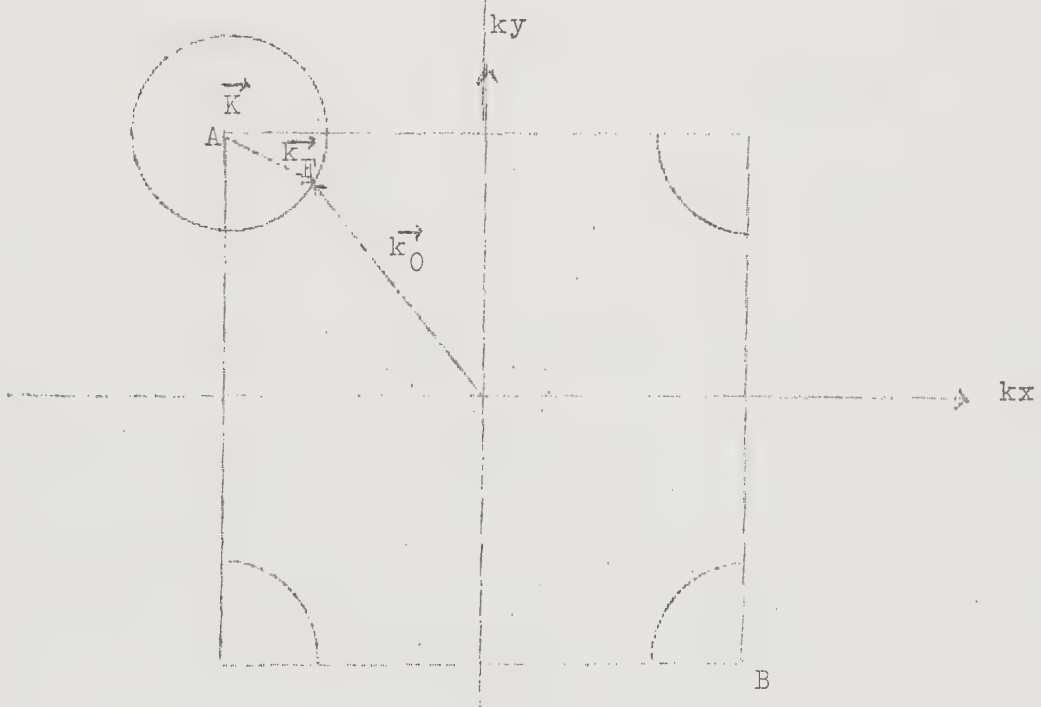
$$\Delta\rho(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi^2 r^3}\left|\vec{\nabla}_{\vec{k}} E(\vec{k}_0)\right|\left\{a^2 \left[\varphi_{\vec{k}_0}(\vec{r})\right]^2 f^+(-\vec{k}_0, \vec{k}_0) + cc\right\} \qquad (I.15)$$

Nous voyons donc que les résultats obtenus avec les électrons libres se généralisent sans grand changement aux électrons de Bloch. Mais



- Figure 1 -

Diffusion dans la direction r dans une structure de Bloch.



- Figure 2 -

Variations de densité pour une sphère de trous.

nous avons précisé en particulier la dépendance périodique de $\Delta\rho(\vec{r})$ superposée au facteur oscillant et décroissant en r^{-3}. Ce fait est important, car il peut modifier profondément l'analyse en harmoniques sphériques de la répartition $\Delta\rho(\vec{r})$ et les effets électrostatiques dans une cellule atomique différente de la cellule centrale (cf.Chap.2).

A titre d'exemple, nous allons appliquer les résultats (I.14) et (I.15) au cas d'une zône de Brillouin presque pleine et retrouver pour un gaz de trous des résultats analogues au cas des électrons. Soit un réseau cubique simple (cf. fig. 2) : on peut alors amener l'origine au point $A(\vec{K})$, coin de la zône de Brillouin, et poser $\vec{k_0} = \vec{K} + \vec{k_F}$ pour $\vec{k_F}$ petit :

$$E = E(\vec{K}) - \frac{k_F^2}{2m^*}$$

$$\varphi_{\vec{k_0}}(\vec{r}) = \varphi_{\vec{K}}(\vec{r})\ e^{i\vec{k_F}.\vec{r}} \quad .$$

On peut remarquer que

$$\varphi_{\vec{K}}(\vec{r}) = \varphi^*_{-\vec{K}}(\vec{r}) = \varphi^*_{-\vec{K}+\vec{\tau}}(\vec{r}) = \varphi^*_{\vec{K}}(\vec{r}) \quad ,$$

$\vec{\tau}$ étant le vecteur $\vec{AB}$ de la fig. 2. Alors $\varphi_{\vec{K}}(\vec{r})$ est réel et l'on a :

$$\Delta\rho(\vec{r}) = -\frac{k_F\, m^*}{4\pi^2 r^3}\left[\varphi_{\vec{K}}(\vec{r})\right]^2\left[f^+(-\vec{k}_0,\vec{k}_0)e^{2ik_F r} + cc\right] \qquad (I.16)$$

En comparant (I.16) avec l'expression (I.7) obtenue pour des électrons libres, il ne faut pas s'étonner de la présence de la masse effective m*. Ceci vient de la différence de définition entre $f^+(\vec{k},\vec{k'})$ et $f^+_{k_F}(\vartheta)$ pour des électrons libres. En fait :

$$m^*\ f^+(-\vec{k_F},\vec{k_F}) = f^+_{k_F}(\pi) \quad .$$

On obtient alors exactement l'expression (I.7) pour les électrons libres, modulée par la fonction $\left[\varphi_{\vec{K}}(\vec{r})\right]^2$:

$$\Delta\rho(\vec{r}) = -\frac{k_F}{4\pi^2 r^3}\left[f^+_{k_F}(\pi)\, e^{2ik_F r} + cc\right]\left[\varphi_{\vec{K}}(\vec{r})\right]^2 \quad . \qquad (I.17)$$

Il faut remarquer dans (I.17) que $\Delta\rho(\vec{r})$ est une densité d'électrons. On trouve donc pour une sphère d'électrons et de trous la même variation de densité de charge à grande distance. Ayant affaire à des trous, on s'attendrait à un signe opposé. En fait, ce signe est contenu dans la définition de l'amplitude de diffusion, où l'on a pris le potentiel $V(\vec{r})$ pour des électrons alors que si l'on traitait un gaz de trous de manière analogue à un gaz d'électrons, il faudrait considérer le potentiel $-V(\vec{r})$.

C.- Influence de l'interaction coulombienne sur les propriétés de l'écran.

Dans les sections précédentes, nous avons décrit de manière phénoménologique l'influence de l'interaction coulombienne en introduisant un potentiel $V(\vec{r})$ à un électron soumis à certaines conditions : ne pas avoir de terme coulombien à grande distance, satisfaire la règle de Friedel, avoir un rayon d'action déterminé.

Nous voulons discuter plus en détail, dans cette section, la nature et les propriétés de l'écran et essayer de tenir compte de manière plus détaillée de l'interaction coulombienne. Mais le problème d'un gaz d'électrons en interaction est compliqué et ne peut être résolu que moyennant certaines simplifications. L'introduction d'une charge localisée $n(\vec{r})$ compliquant encore la situation, nous nous bornerons à étudier le cas de petites charges localisées, c'est-à-dire à ne considérer, dans les modifications apportées au gaz d'électrons, que les termes linéaires en $n(\vec{r})$ (nous nous limiterons au cas d'électrons libres).

Le premier paragraphe pose le problème et le relie aux propriétés de la constante diélectrique. Dans le second paragraphe, nous calculons la constante diélectrique et la répartition électronique dans l'écran dans diverses approximations. Enfin le troisième paragraphe compare les résultats obtenus et discute en particulier la forme et l'amplitude des oscillations à grande distance.

1.- Réponse à une charge localisée. La constante diélectrique.

Soit dans un gaz d'électrons une petite charge localisée extérieure $n(\vec{r})$. La présence de cette charge induit dans le système une répartition électronique $\Delta\rho(\vec{r})$ [Pour un système quantique $\Delta\rho(\vec{r})$ est la valeur moyenne dans l'état fondamental perturbé de l'opérateur $\sum_i \delta|\vec{r} - \vec{r}_i|$]. Le potentiel électrostatique $V(\vec{r})$ dans le système vérifie donc :

$$\Delta V(\vec{r}) = 4\pi\left[n(\vec{r}) - \Delta\rho(\vec{r})\right] \quad . \qquad (I.18)$$

Comme nous nous intéressons aux effets linéaires, il est intéressant de prendre la transformée de Fourier(*) de (I.18) :

$$- K^2\, V(\vec{K}) = 4\pi\left[n(\vec{K}) - \Delta\rho(\vec{K})\right] \qquad (I.19)$$

et introduire, ainsi que le font Nozières et Pines[34], la constante diélectrique statique pour le vecteur d'onde $\vec{K}$, $\varepsilon(\vec{K},0)$:

$$-\varepsilon(\vec{K},0)\, K^2\, V(\vec{K}) = 4\pi\, n(\vec{K}) \quad . \qquad (I.20)$$

On tire alors de (I.19) et (I.20) :

$$\frac{1}{\varepsilon(\vec{K},0)} - 1 = -\frac{\Delta\rho(\vec{K})}{n(\vec{K})} \quad .$$

La charge induite est donc :

$$\Delta\rho(\vec{r}) = -\frac{1}{(2\pi)^3}\int\left[\frac{1}{\varepsilon(\vec{K},0)} - 1\right] n(\vec{K})\, e^{i\vec{K}.\vec{r}}\, d^3\vec{K} \quad . \qquad (I.21)$$

En particulier, pour une charge extérieure $Z\,\delta(\vec{r})$:

$$\Delta\rho(\vec{r}) = -\frac{Z}{(2\pi)^3}\int\left[\frac{1}{\varepsilon(\vec{K},0)} - 1\right] e^{i\vec{K}.\vec{r}}\, d^3\vec{K} \quad . \qquad (I.22)$$

(*) Tout au long de cet exposé, nous prendrons pour définition de la transformée de Fourier de la fonction $f(\vec{r})$:

$$f(\vec{K}) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int e^{i\vec{K}.\vec{r}}\, f(\vec{r})\, d^3\vec{r} \quad .$$

L'étude des propriétés de l'écran revient donc à l'étude de la constante diélectrique du gaz non perturbé. En particulier :

- la propriété d'écran, c'est-à-dire la non-existence de terme en r^{-1} dans le potentiel électrostatique global $V(\vec{r})$ du système, est liée au comportement de $\varepsilon(\vec{K},0)$ pour $\vec{K}$ petit;

- l'existence d'oscillations à grande distance est liée aux singularités de la constante diélectrique.

2.- Calcul de la constante diélectrique statique et des propriétés de l'écran dans diverses approximations.

La première approximation utilisée a été l'approximation de Thomas-Fermi linéarisée[13)31)] : elle consiste à écrire que la densité électronique perturbée $\rho(E_F,\vec{r})$ est :

$$\rho(E_F,\vec{r}) = \rho_0\left[E_F - V(\vec{r}),\vec{r}\right] .$$

$\rho_0\left[E_F,\vec{r}\right]$ étant la densité non perturbée,

$$\rho_0 = \frac{k_F^3}{3\pi^2} ,$$

d'où en linéarisant :

$$\Delta\rho(\vec{r}) = -\frac{k_F}{\pi^2} V(\vec{r}) ,$$

d'où, avec (I.19), il vient :

$$V(\vec{K}) = -\frac{4\pi}{K^2+\lambda^2} n(\vec{K}) \qquad \text{avec} \quad \lambda^2 = \frac{4\,k_F}{\pi}$$

et

$$\varepsilon^{TF}(\vec{K},0) = 1 + \frac{4\,k_F}{\pi K^2} , \tag{I.23}$$

et dans l'espace réel, pour l'écran d'une charge ponctuelle Z :

$$\begin{cases} V(r) = -\dfrac{Z}{r} e^{-\lambda r} \\ \Delta\rho^{TF}(\vec{r}) = \dfrac{\lambda^2 Z}{4\pi r} e^{-\lambda r} \end{cases} , \tag{I.24}$$

Sur les résultats (I.24), nous voyons que l'approximation de Thomas-Fermi donne un bon écran à grande distance (pas de terme coulombien dans V(r) à grande distance), mais une densité infinie à l'origine et pas d'oscillations à grande distance.

La méthode de Hartree self-consistante considère le mouvement d'électrons indépendants dans le potentiel $V(\vec{r})$. Alors la densité électronique perturbée $\Delta\rho(\vec{r})$ peut être calculée en fonction de $V(\vec{r})$. En particulier, dans l'approximation linéaire, on peut calculer $\Delta\rho(\vec{K})$ dans l'approximation de Born (cf. Appendice C), et l'on trouve :

$$\Delta\rho(\vec{K}) = -\frac{k_F}{2\pi^2} V(\vec{K})\, g(\vec{K}) \quad ,$$

où la fonction $g(\vec{K})$ est :

$$g(\vec{K}) = 1 + \frac{k_F}{K}\left(1 - \frac{K^2}{4k_F^2}\right) \mathrm{Log}\left|\frac{K + 2k_F}{K - 2k_F}\right| ; \qquad (I.25)$$

en utilisant (I.19), il vient pour la solution self-consistante de $V(\vec{K})$:

$$V(\vec{K}) = -\frac{4\pi}{K^2 + \frac{2k_F}{\pi} g(\vec{K})} n(\vec{K}) \quad ,$$

d'où la constante diélectrique :

$$\varepsilon^{SFH}(\vec{K},0) = 1 + \frac{2k_F}{\pi K^2} g(\vec{K}) \qquad (I.26)$$

et la densité électronique d'écran pour une charge ponctuelle Z :

$$\Delta\rho^{SFH}(\vec{r}) = \frac{Z}{(2\pi)^3} \int \frac{g(\vec{K})}{\pi K^2/2k_F + g(\vec{K})} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}\, d^3\vec{K} . \qquad (I.27)$$

Les résultats (I.26) et (I.27) appellent quelques remarques : a) On obtient à partir de (I.26) la constante diélectrique de Thomas-Fermi, en remplaçant $g(\vec{K})$ par sa valeur pour K = 0, $g(0) = 2$. L'approximation de Thomas-Fermi, bonne pour les faibles valeurs de K, ne peut donc pas bien décrire les propriétés d'écran pour les plus grandes valeurs de K.

b) Le résultat (I.27) avait été obtenu directement[27] dans l'approximation de la phase aléatoire, valable à haute densité. Il semble donc que l'approximation self-consistante soit identique à l'approximation de la phase aléatoire. On peut montrer, en effet, que ce résultat est valable non seulement pour les phénomènes statiques, mais aussi pour ceux dépendant du temps. Ce point est discuté plus en détail dans l'appendice D. c) L'existence d'un point critique logarithmique pour $K = 2\,k_F$ dans la fonction $g(K)$:

$$g(K) \simeq 1 + \frac{K - 2\,k_F}{2\,k_F} \operatorname{Log} \left| K - 2\,k_F \right| \qquad \text{pour } K \simeq 2\,k_F$$

donne lieu, pour $\Delta\rho(\vec{r})$, à des oscillations de densité électronique en $\dfrac{\cos 2\,k_F r}{r^3}$.

On peut essayer de trouver une approximation plus générale que l'approximation de Hartree self-consistante (c'est-à-dire de la phase aléatoire) valable à forte densité. Hubbard[21] par exemple a proposé de rendre compte des termes négligés en remplaçant la fonction $g(\vec{K})$ par

$$\frac{g(\vec{K})}{1 - \dfrac{2\,k_F}{\pi K^2} f(\vec{K}) g(\vec{K})} \qquad \text{où } f(\vec{K}) = \tfrac{1}{2} \frac{K^2}{K^2 + k_F^2} \quad .$$

Cette expression rend bien compte de l'écran pour $\vec{K}$ petit. Pour les grandes valeurs de $\vec{K}$, le facteur $f(\vec{K})$ vaut $\frac{1}{2}$ et représente l'influence des termes d'échange. L'interpolation entre ces deux extrêmes est empirique. On obtient alors pour la densité électronique de l'écran d'une charge Z :

$$\Delta\rho^H(\vec{r}) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int \frac{g(\vec{K})}{\dfrac{\pi K^2}{2\,k_F} + g(\vec{K}) \left[1 - f(\vec{K}) \right]} e^{i\vec{K}.\vec{r}_d} d^3\vec{K} \quad . \text{(I.28)}$$

(I.28) a essentiellement les mêmes propriétés que dans le cas de l'approximation de la phase aléatoire.

Il est difficile d'aller plus loin dans le calcul de la constante diélectrique, mais nous pouvons dégager les propriétés importantes

a) le comportement à petites valeurs de $\vec{K}$, qui décrit les propriétés d'écran et l'absence de terme en r^{-1} dans le potentiel d'une charge localisée;

b) le comportement à grandes valeurs de K ($g(K) \propto K^{-2}$) donnant une densité électronique finie à l'origine;

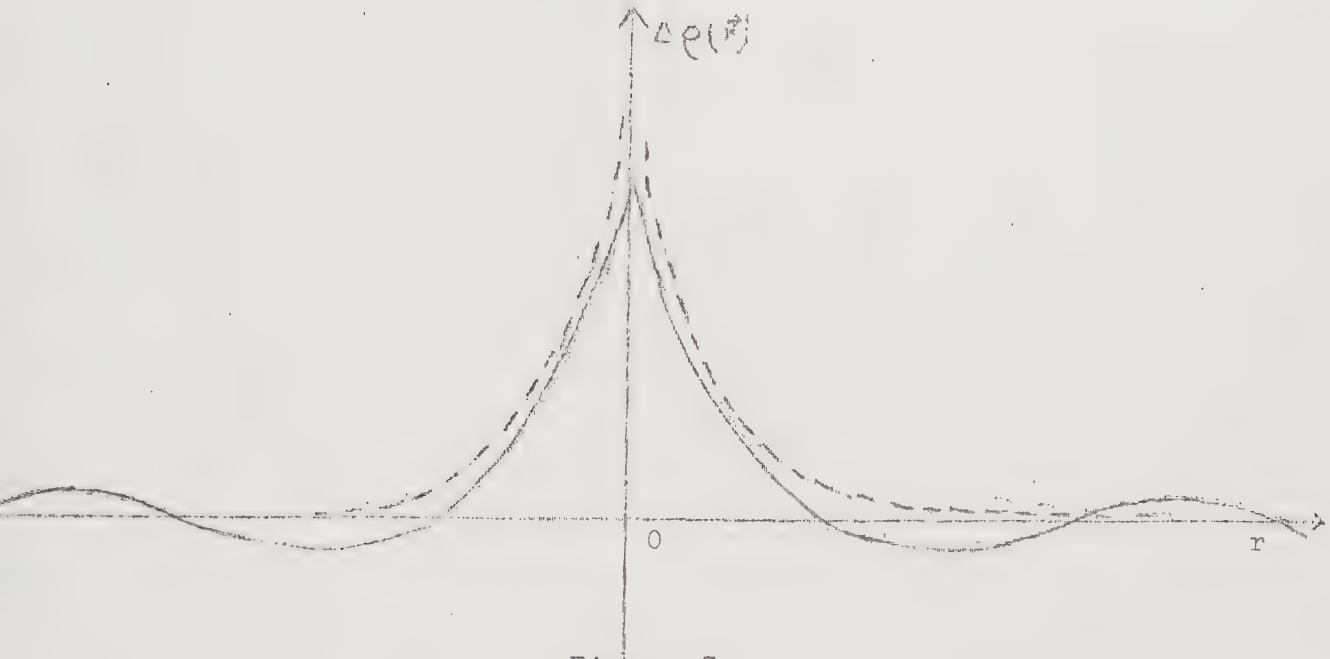
c) l'existence d'un point critique logarithmique pour $K = 2 k_F$ donnant naissance à des oscillations de densité électronique à grande distance. Ce fait est essentiel pour les problèmes qui nous intéressent. Il est lié à l'existence d'une surface de Fermi et au caractère métallique des premiers états excités.

3.- Comparaison des résultats obtenus.

Nous pouvons maintenant comparer les résultats obtenus. En tenant compte de l'interaction coulombienne, l'écran d'une charge ponctuelle Z a les mêmes propriétés que dans l'approximation de Hartree décrite dans la première section : charge totale d'écran égale à Z, densité électronique finie à l'origine, oscillations à grande distance en $\cos 2 k_F r / r^3$. Un tel écran est représenté sur la fig. 3, comparé avec le résultat de la méthode de Thomas-Fermi linéarisée. Ces propriétés ne sont que le reflet, dans l'espace réel, du comportement de la constante diélectrique $\mathcal{E}(\vec{K},0)$. La figure 4 montre la variation de $\mathcal{E}(\vec{K},0)$ avec K dans l'approximation de Hartree self-consistante, et dans l'approximation de Thomas-Fermi.

Le point essentiel de cette étude est la mise en évidence des oscillations de densité électronique. Pour les calculs pratiques que nous aurons à effectuer dans la seconde partie, il est intéressant de comparer les amplitudes du terme principal à grande distance. En l'écrivant sous la forme :

$$\Delta\rho(\vec{r}) = -\frac{Z}{2\pi^2} \propto \frac{\cos 2 k_F r}{r^3} \quad ,$$

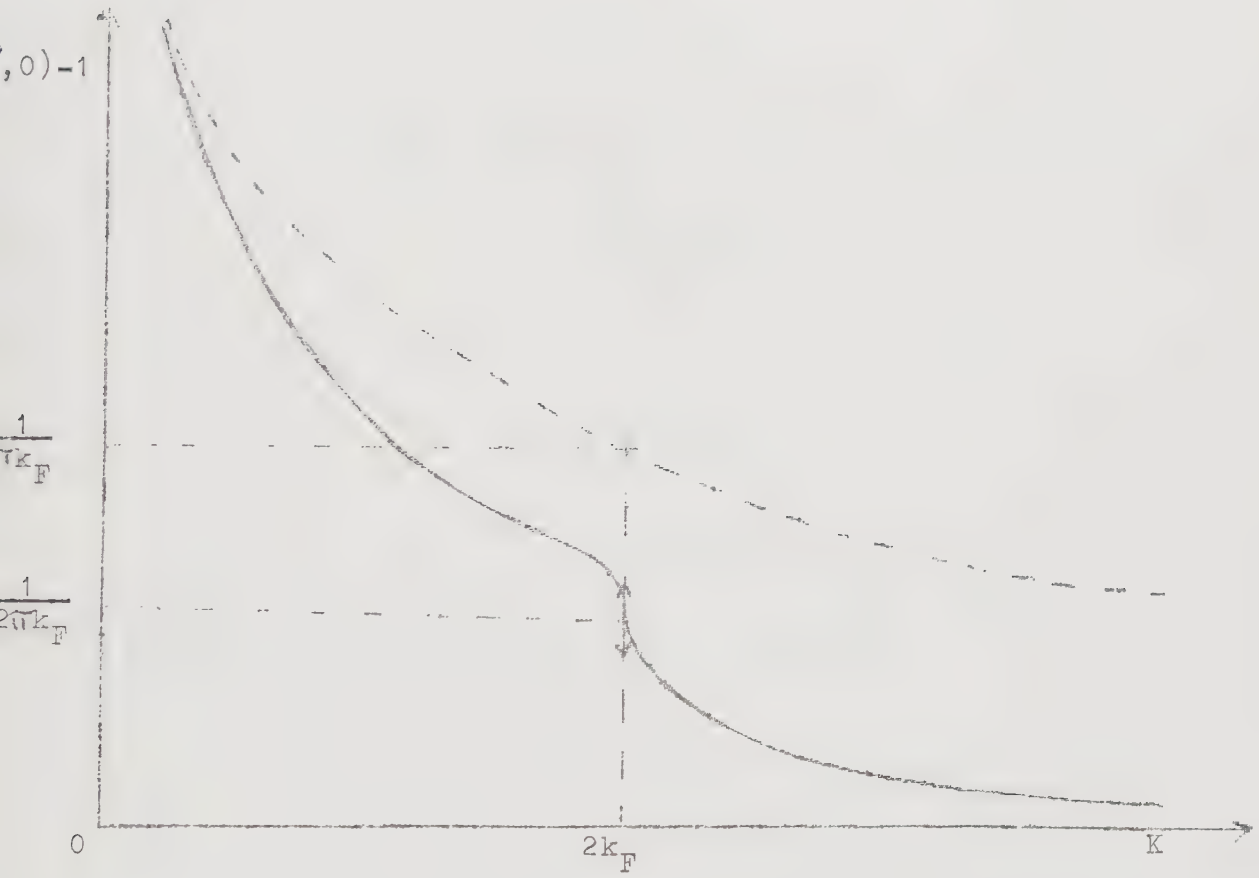


- Figure 3 -

Variations de densité électronique autour d'une charge fixe.

——— méthode de Hartree

----- méthode de Thomas-Fermi



- Figure 4 -

Constante diélectrique $\varepsilon(\vec{K},0)$

——— approximation de Hartree self-consistante

------ approximation de Thomas-Fermi

on obtient le tableau I des amplitudes relatives α pour diverses valeur du vecteur d'onde de Fermi, dans les approximations étudiées (les densités métalliques usuelles correspondent à k_F compris entre 0,5 et 1 u.a. Dans ce tableau, l'approximation a) correspond à la méthode de Hartree avec un potentiel du type de Thomas-Fermi - $Z\, e^{-\lambda r}/r$ (qui satisfait à la règle de Friedel) :

$$\alpha_a = \frac{1}{2\, k_F + 2/\pi} \quad ;$$

b) donne l'amplitude des oscillations dans la méthode de Hartree self-consistante (ou phase aléatoire) :

$$\alpha_b = \frac{2\pi^2\, k_F}{(2\pi k_F + 1)^2} \quad ;$$

c) donne l'amplitude dans l'approximation de Hubbard :

$$\alpha_c = \frac{2\pi^2\, k_F}{(2\pi k_F + 3/5)^2} \quad .$$

Tableau I.

Amplitudes relatives des oscillations à grande distance

a) approximation de Hartree avec un potentiel - $\frac{Z\, e^{\lambda r}}{r}$
b) approximation de Hartree self-consistante
c) approximation de Hubbard.

k_F en u.a.	0,4	0,6	0,8	1
a	0,70	0,55	0,45	0,38
b	0,63	0,53	0,43	0,38
c	0,81	0,62	0,50	0,42

Les valeurs calculées concordent à 15 % près. L'approximation de Hartree (approximation à un électron, avec un potentiel satisfaisant la règle de Friedel) rend donc bien compte de l'existence et de l'ampli-

tude des oscillations de densité électronique; elle représente une des
cription satisfaisante des propriétés de l'écran formé autour d'une
petite charge localisée dans un gaz d'électrons libres.

Nous terminerons ce paragraphe par quelques remarques :

a) Pour les grandes valeurs de r, on peut développer la vraie valeur de $\Delta\rho(\vec{r})$: le terme principal a la forme $\frac{\cos 2k_F r}{r^3}$. Dans l'approximation de Hartree avec un potentiel régulier, le terme suivant est en $\frac{\sin 2k_F r}{r^4}$, alors que les descriptions plus correctes de l'effet d'écran (phase aléatoire ou Hubbard) donnent un terme en $\text{Log } 2k_F r \frac{\sin 2k_F r}{r^4}$. L'interprétation de ce terme n'est pas claire, mais il doit exister. Dans un calcul d'électrons indépendants, le seul terme ayant une signification physique claire est donc le terme en $\frac{\cos 2k_F r}{r^3}$.

b) On peut se demander quelle est la validité des résultats obtenus dans la section A.- quand la charge centrale n'est pas petite. Il s'introduit alors une phase φ_F et les oscillations ont la forme $\frac{\cos(2k_F r + \varphi_F)}{r^3}$. Il est pratiquement impossible d'aborder le calcul réel des oscillations et de donner un sens à la phase φ_F dans une approximation autre que celle de Hartree. Mais la discussion précédente justifie au moins l'ordre de grandeur de l'amplitude des oscillations. Les résultats d'un calcul numérique sont donc certainement valables s'ils ne dépendent pas crucialement de la phase.

c) Les résultats obtenus dans cette section pourraient être étendus au cas des électrons de Bloch. On obtiendrait des conclusions analogues, après des calculs rendus plus complexes par la présence du potentiel périodique. Pour avoir une idée sur les modifications apportées à l'amplitude des oscillations, nous pouvons comparer les résultats du tableau I à la valeur de l'amplitude relative α calculée pour un puits carré de rayon atomique r_s (cette approximation a été utilisée et justifiée dans le cas de métaux réels[5)10)]; elle revient à écrire la fonction d'onde d'un électron sous la forme $\psi(\vec{r}) = \varphi(\vec{r})\, u(\vec{r})$, $u(\vec{r})$ est une fonction périodique sauf dans la cellule de

l'impureté, $\varphi(\vec{r})$ peut alors être écrite comme la fonction d'onde d'une particule libre diffusée par un puits carré de potentiel. L'amplitude relative α est alors, pour un métal monovalent par exemple :

$$\alpha = \frac{1}{12} (\sin 2 k_F r_s - 2 k_F r_s \cos 2 k_F r_s) \simeq 0{,}185 .$$

Cette valeur est de l'ordre de 2 à 3 fois plus faible que celles du tableau I, ce qui donne un ordre de grandeur du changement de l'amplitude relative des oscillations en présence d'un potentiel périodique.

.- Conclusion.

Dans cette première partie, nous avons montré l'existence d'oscillations de densité électronique autour d'une impureté se comportant à longue distance en $\cos 2 k_F r / r^3$. Cette étude nous a permis de préciser l'origine de ces effets liés à l'existence d'une singularité du type $(K - 2 k_F) \operatorname{Log} |K - 2 k_F|$ dans la constante diélectrique. Ces propriétés sont caractéristiques d'une substance métallique, c'est-à-dire de l'existence d'une surface de Fermi.

Ces résultats sont à rapprocher de la remarque suivante de Kohn[24)] : la constante diélectrique d'un gaz d'électrons présente une singularité pour $K = 2 k_F$ (dérivée infinie). Si l'on considère que les phonons sont créés par le déplacement de charges (ions), la courbe de dispersion des phonons doit présenter une singularité (rapide changement de fréquence) près de $K = 2 k_F$. En effet, on peut écrire grossièrement que la fréquence des phonons $\omega(\bar{K})$ est :

$$\omega^2(\bar{K}) = \frac{\Omega^2}{\varepsilon(\vec{K},\omega)} ,$$

Ω étant la fréquence de plasma des ions. ω est petit et présente donc une singularité pour $K \simeq 2 k_F$. L'argument, généralisé à une surface de Fermi non sphérique, permet de définir une image de la surface de Fermi dans la surface de dispersion des phonons.

II.- Influence des oscillations de densité électronique sur la résonance magnétique nucléaire des alliages dilués.

Les premières études expérimentales de la résonance magnétique nucléaire d'alliages dilués[7)41)] (à base de Cu et Al, possédant un moment quadrupolaire) ont montré de fortes diminutions de l'intensité des raies de résonance magnétique nucléaire pour de faibles concentrations d'impuretés (<1 %). Dans ce cas, la variation du déplacement de Knight, que nous avons mentionnée dans l'introduction, est un effet secondaire, masqué par l'interaction entre le moment quadrupolaire du noyau et les gradients de champ électrique créés par les impuretés. Les résultats expérimentaux impliquent donc l'existence de forts gradients de champ électrique au voisinage des impuretés, suffisants pour rendre inobservables les résonances des voisins (jusq'aux 7èmes voisins dans certains cas).

L'objet de ce chapitre est de discuter l'origine des gradients de champ observés. Nous montrerons qu'ils ne peuvent être dus à des effets purement élastiques[6)], mais qu'ils sont la conséquence des oscillations de charge électronique créées par les impuretés. Des conclusions analogues ont été obtenues indépendamment par Kohn et Vosko[26)] qui ont expliqué les nouveaux résultats de Rowland[42)] sur une série d'alliages de cuivre. Nous discuterons essentiellement les résultats relatifs aux alliages d'aluminium et noterons quelques particularités des alliages de cuivre. La première section rappelle les résultats expérimentaux. Dans la deuxième section, nous discutons l'origine des gradients de champ et les calculons dans un modèle simple. La troisième section compare les résultats aux résultats expérimentaux.

- Résultats expérimentaux.

En présence d'un fort champ magnétique, les différentes transitions correspondant au changement d'une unité du nombre quantique magnétique m d'un spin nucléaire I ($I > \frac{1}{2}$) ont la même fréquence de résonance ν_0. Si le noyau possède un moment quadrupolaire Q et est

soumis à un gradient de champ q, les fréquences de résonance sont modifiées, au premier ordre de perturbation (voir, par exemple, Cohen et Reif[9]) :

$$\Delta \nu_{m \leftrightarrow m-1} = (2m - 1) \frac{(3 \cos^2\theta - 1)}{8I(2I + 1)} \frac{3 e^2 q Q}{h} \quad . \qquad (II.1)$$

θ est l'angle entre le champ magnétique appliqué et le gradient de champ q créé par les charges extérieures au noyau (nous supposerons toujours avoir une symétrie axiale). La raie centrale (on appelle raie centrale la raie $\frac{1}{2} \longleftrightarrow -\frac{1}{2}$ si elle existe; les autres raies sont appelées satellites) garde au premier ordre la même fréquence de résonance ν_0 qu'en l'absence dc gradient de champ. Au second ordre de perturbation, la raie centrale est déplacée de la quantité $\Delta \nu_{\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}}$:

$$\Delta \nu_{\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}} = (1 - 9 \cos^2\theta)(1 - \cos^2\theta) \frac{9}{64} \frac{2I + 3}{4 I^2 (2I + 1)} \frac{e^4 q^2 Q^2}{h^2 \nu_0} \, . \qquad (II.2)$$

Dans les alliages d'aluminium[7], les raies de résonance nucléaire ne sont pratiquement pas déplacées et gardent la même largeur que dans le métal pur. Mais leur intensité I décroît très rapidement pour de faibles concentrations d'impuretés (quelques 0,1 %). Pour de plus fortes concentrations, I tend vers 0,4 I_0 : I_0 est l'intensité initiale et le chiffre 0,4 correspond à l'observation de la seule transition centrale $\frac{1}{2} \longleftrightarrow -\frac{1}{2}$.

Bloembergen et Rowland[7] ont donné l'explication suivante de ces résultats. Leur modèle du "tout ou rien" consiste à définir un gradient de champ critique q_0 tel que le déplacement de fréquence des raies satellites soit de l'ordre de grandeur de la largeur de raie : alors si le gradient de champ q auquel est soumis un noyau est supérieur à q_0, les transitions satellites ne sont plus observables. Si $q < q_0$, au contraire, il n'y a aucun effet. On peut donc définir un nombre n d'atomes entourant une impureté et soumis à un gradient $q > q_0$. Pour chaque atome d'aluminium, on définit une sphère contenant n atomes, telle que si, à l'intérieur, il y a un (ou plusieurs) atome d'impureté,

la résonance des raies satellites ne soit pas observée. La probabilité pour qu'il n'y ait aucun atome d'impureté dans la sphère est $(1 - c)^n$ et l'intensité due aux raies satellites I_s doit donc suivre la loi :

$$\frac{I_s}{I_{s0}} = (1 - c)^n$$

(I_{s0} étant l'intensité initiale due aux raies satellites); soit

$$\text{Log } \frac{I_s}{I_{s0}} = n \text{ Log } (1 - c) \simeq - nc \quad . \qquad (II.3)$$

La formule (II.3) est bien vérifiée et permet de définir expérimentalement n. Pour Zn et Mg dissous dans l'aluminium, on trouve[41] n = 98 et 130 respectivement (q_0 est dans ce cas évalué à 6×10^{21} cm^{-3}, ce qui correspond à un déplacement de fréquence de 5 kilocycles).

Dans les alliages à base de cuivre[7], c'est un effet du second ordre qui est observé. Les gradients de champ sont si importants que les raies satellites ne sont plus observées du tout. Dans ce cas, le modèle du "tout ou rien" appliqué à la raie centrale devrait être meilleur, car les déplacements de la fréquence de la résonance centrale dépendent des carrés des gradients de champ et la définition d'une fréquence critique est moins sommaire. Dans les alliages Cu Zn, n a la valeur 18[7] ($q_0 \simeq 1,5 \ 10^{23}$ cm^{-3} donnant lieu à un déplacement de fréquence de 5 kc). Dans de plus récentes expériences, Rowland[42] a analysé de la même manière ses résultats, obtenus pour une série d'alliages. Le tableau II donne ses résultats. La conclusion remarquable est la variation du nombre n avec la différence de valence entre l'impureté et la matrice, ce qui suggère une variation des gradients de champ du type Z/r^3 autour de chaque impureté.

Le modèle de Bloembergen et Rowland explique bien la variation d'intensité des raies de résonances. Il permet de déduire l'ordre de grandeur des gradients de champ créés autour d'une impureté. Nous allons maintenant établir l'origine des gradients de champ.

3.- Origine des gradients de champ autour d'une impureté.

L'origine des gradients de champ a été assez mal comprise jusqu'ici. Nous montrons, dans le premier paragraphe, qu'ils ne peuvent, ainsi qu'il avait été proposé[6], être dus à des effets de taille. Dans le second paragraphe, nous calculons les gradients de champ qui seraient créés par un gaz d'électrons libres perturbés par une charge locale. Les oscillations de charge à grande distance qui ont été étudiées dans la première partie donnent naissance à des gradients variant avec la distance comme $\frac{\cos(2\,k_F r + \varphi)}{r^3}$, mais dont l'amplitude est insuffisante pour rendre compte des faits expérimentaux. Le troisième paragraphe montre l'importance de la structure périodique de Bloch. Les résultats obtenus sont les mêmes que pour des électrons libres, mais l'amplitude est multipliée par un facteur d'augmentation dépendant des propriétés de symétrie des fonctions d'onde du métal pur au niveau de Fermi.

1.- Rôle des déformations élastiques.

Bloembergen[6] a étudié l'effet des déformations élastiques autour d'une impureté. Le gradient de champ q créé à la distance r est alors :

$$q = \lambda \frac{6\,\varepsilon}{r^3} \qquad \text{où} \qquad \varepsilon = \frac{a - r_A}{r_A}$$

est le changement relatif du rayon d'équilibre de l'impureté dans la matrice, par rapport au rayon r_A de la matrice. λ est un facteur numérique lié à la matrice tenant compte des distorsions des atomes dans le réseau perturbé. Pour expliquer les résultats expérimentaux, il est alors nécessaire d'avoir des valeurs de λ égales à 30 et 60 pour le cuivre et l'aluminium. On peut objecter à cette explication plusieurs arguments.

a) En traitant comme une déformation élastique la présence d'une impureté B dans la matrice A, on trouve pour le rayon d'équilibre a[15] :

$$\frac{a - r_A}{r_B - r_A} = x \frac{\chi_A}{\chi_B} \quad .$$

χ_A et χ_B sont les compressibilités de A et B, $x = \frac{1+\nu}{2(1-2\nu)}$, ν étant le module de Poisson de la matrice A. La différence $r_B - r_A$ est donnée par la mesure du paramètre cristallin aux rayons X par exemple[45]. Dans le cas des alliages Al Zn et Al Mg, alors que $r_A = 1{,}58$ Å, on trouve respectivement pour a : 1,56 et 1,70 Å. Les effets (ε par exemple) devraient être très différents alors que les nombres n tirés de la NMR sont du même ordre : 98 et 130.

b) Le facteur λ a pu être mesuré expérimentalement dans le Cu par Averbuch et al.[1], par observation de la résonance magnétique nucléaire sur du cuivre écroui et mesure aux rayons X des distorsions du cristal. On trouve alors λ de l'ordre de l'unité au lieu du nombre 60 proposé.

c) Les dernières expériences de Rowland (cf. tableau II) montrent qu'il n'y a pas de corrélation entre le changement relatif de paramètre cristallin σ et les effets quadrupolaires mesurés par le nombre n (par exemple, les changements relatifs étant de 0,019 et 0,271 pour le silicium et l'étain, les nombres n sont 61 et 67). Au contraire, il y a une corrélation très nette entre la différence de valence Z et le nombre n.

L'ensemble de ces remarques permet de conclure que les gradients de champ observés ne peuvent être dus principalement à des effets de taille. Au contraire, la corrélation entre Z et n suggère fortement que les gradients sont créés par l'écran électrostatique autour de l'impureté.

2.- Gradients de champ produits autour d'une charge dans un gaz d'électrons libres.

Nous supposons d'abord que les électrons de conduction peuvent être assimilés à des électrons libres (non soumis à un potentiel périodique). L'écran formé autour d'une charge ponctuelle Z donne lieu à une variation de densité électronique $\Delta\rho^F(r)$ et à un potentiel :

$$V(R) = \frac{1}{R} \int_0^R \Delta\rho^F(r)\, 4\pi r^2 dr + \int_R^{+\infty} \Delta\rho^F(r)\, 4\pi r\, dr - \frac{Z}{R}$$

$$= \int_R^{+\infty} \Delta\rho^F(r)\, 4\pi r\, dr - \frac{1}{R} \int_R^{+\infty} \Delta\rho^F(r)\, 4\pi r^2 dr$$

(en utilisant le fait que $\int_0^{\infty} \Delta\rho^F(r)\, 4\pi r^2 dr = Z$). La composante radiale du champ électrostatique est :

$$E(R) = \frac{\partial V}{\partial R} = \frac{1}{R^2} \int_R^{+\infty} \Delta\rho^F(r)\, 4\pi r^2 dr$$

et le gradient de champ pour la distribution de charge à symétrie cylindrique autour du vecteur $\vec{R}$ devient :

$$q^F(R) = \frac{\partial E}{\partial R} = -\frac{2}{R^3} \int_R^{+\infty} \Delta\rho^F(r)\, 4\pi r^2 dr - 4\pi\rho(R) \quad . \qquad (II.4)$$

A grande distance de l'impureté, $\Delta\rho(r)$ a pour forme asymptotique (voir (I.7)) une expression du type :

$$\Delta\rho(r) \simeq -\frac{\alpha}{2\pi^2} \frac{\cos(2k_F r + \varphi)}{r^3}$$

d'où : $$q^F(R) \simeq \frac{2\alpha}{\pi} \frac{\cos(2k_F R + \varphi)}{R^3} \quad . \qquad (II.5)$$

Dans l'expression (II.5), $q^F(R)$ est le gradient <u>total</u> créé par les charges extérieures au point R et sur le point R; le gradient $q_0{}^F(R)$ créé par les seules charges <u>extérieures</u> est donc :

$$q_0{}^F(R) = q^F(R) + \frac{4\pi}{3} \Delta\rho^F(R)$$

$$q_0{}^F(R) \simeq \frac{4\alpha}{3\pi} \frac{\cos(2k_F R + \varphi)}{R^3} \quad . \qquad (II.6)$$

α et φ peuvent être estimés par une des méthodes exposées dans la première partie. En comparant avec les valeurs du gradient critique q_0 et les valeurs n données dans la section A, on constate que les gradients de champ calculés par (II.6) sont trop petits par un facteur de l'ordre de 15 ou 30 à 40 pour les alliages à base d'aluminium ou de cuivre. Mais l'effet de différence de valence observé dans les valeurs de n, $n \propto Z$, est bien expliqué par une formule du type (II.6). Il semble donc que les gradients de champ peuvent bien être dus aux variations de densité électronique dans l'écran autour de l'impureté, mais qu'il faut tenir compte en détail de la structure périodique.

3.- Gradients de champ dans une structure périodique.

Le calcul des variations de densité électronique pour des électrons de Bloch a été fait dans la première partie (section B) dans l'approximation de Hartree.

La formule générale (I.14) est inutilisable, étant donné le manque actuel de connaissances des relations de dispersion $E(\vec{k})$ et des méthodes de calcul des amplitudes de diffusion $f^+(\vec{k},\vec{k'})$. Nous ferons donc l'approximation sphérique. Les parties périodiques des fonctions de Bloch ne dépendent dans chaque cellule que de r, k et de $\vec{r}.\vec{k}$ (l'approximation sphérique est donc équivalente à l'approximation de Wigner-Seitz). Les amplitudes de diffusion $f^+(\vec{k},\vec{k'})$ ne doivent donc dépendre que de k, k' et l'angle entre $\vec{k}$ et $\vec{k'}$. Les variations de densité électronique à grande distance prennent alors la forme :

$$\Delta\rho(\vec{r}) \simeq -\frac{k_F^2}{4\pi^2 r^3}\frac{\partial k_F}{\partial E}\left\{\left[\varphi_{\vec{K}_F}(\vec{r})\right]^2 f^+(-\vec{K}_F,\vec{K}_F) + cc\right\} \qquad (II.7)$$

où $\vec{K}_F = k_F \frac{\vec{r}}{r}$. Dans une telle approximation, la symétrie sphérique dans l'espace des $\vec{k}$ permet une analyse en ondes partielles et la diagonalisation de la matrice déphasage. L'introduction de déphasages η_ℓ permet alors d'écrire :

$$f^+(\vec{k},\vec{k'}) = \frac{\partial E}{\partial k}\frac{1}{2ik^2}\sum_\ell (2\ell+1)\left(e^{2i\eta_\ell}-1\right)P_\ell(\cos\theta) \qquad (II.8)$$

$k = k'$ et θ est l'angle entre $\vec{k}$ et $\vec{k'}$.

Ces résultats sont montrés dans un calcul direct en appendice E. D'où :

$$\Delta\rho(\vec{r}) \simeq - \sum_{\ell} (-1)^{\ell} \frac{(2\ell+1)\sin\eta_{\ell}^{F}}{4\pi^2 r^3} \left\{ \left[\varphi_{\vec{K}_F}(\vec{r})\right]^2 e^{i\eta_{\ell}^{F}} + cc \right\} \quad (II.9)$$

(II.9) est très analogue à la formule (I.7) obtenue pour des électrons libres. La présence du terme $\left[\varphi_{\vec{K}_F}(\vec{r})\right]^2$ perturbe violemment autour du point r les propriétés de symétrie de la répartition $\Delta\rho(\vec{r})$. C'est ce terme qui sera important pour le calcul du gradient de champ.

On peut alors calculer le gradient de champ au site d'un noyau $\vec{R_i}$ par rapport à l'impureté. Le tenseur gradient de champ en $\vec{R_i}$ $\overline{\overline{q}}$ $(\vec{R_i})$ a pour expression :

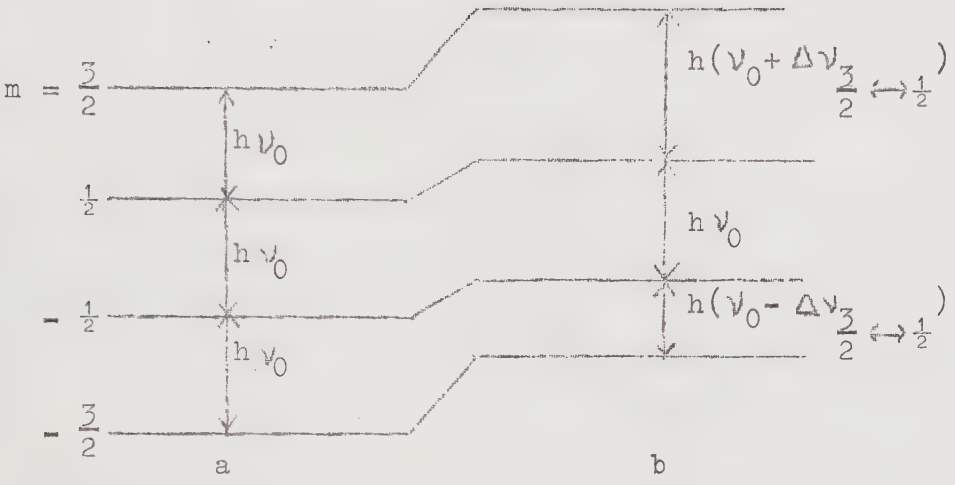
$$\overline{\overline{q}}\,(\vec{R_i}) = - 2\int (\Delta\rho(\vec{R}) - Z\,\delta(\vec{R}))\ (\overline{\overline{\frac{1}{r}}})\ d^3\vec{r} \quad . \qquad (II.10)$$

$\vec{r}$, $\vec{R}$ et θ ont la signification donnée sur la fig. 6. Z est la différence de valence entre l'impureté et la matrice. $(\overline{\overline{\frac{1}{r}}})$ est le tenseur gradient de champ créé en $\vec{R_i}$ par une charge ponctuelle en $\vec{r}$. La majeure partie de la charge d'écran est située dans la cellule de Wigner-Seitz entourant l'impureté. On peut donc procéder ainsi pour le calcul de $\overline{\overline{q}}(\vec{R_i})$: on considère une sphère (S) ayant approximativement les dimensions de la cellule de Wigner-Seitz et contenant exactement la charge Z :

$$\int_{R \in S} \Delta\rho(\vec{R})\ d^3\vec{R} = Z \quad .$$

L'ensemble de cette charge et de la charge nucléaire Z donne un gradient de champ nul à grande distance (à l'ordre R_i^{-3}). On peut alors évaluer l'influence de $\Delta\rho\ (\vec{R})$ à l'extérieur de cette sphère. En fait, ainsi qu'il sera vérifié dans la suite, la contribution essentielle vient de la cellule (C) entourant le noyau $\vec{R_i}$. La répartition est alors cylindrique et il suffit de calculer la composante du tenseur suivant l'axe $\vec{R_i}$, $q(\vec{R_i})$. A l'ordre R_i^{-3}, on négligera la valeur de $\vec{R}$ dans le terme R^{-3} et on confondra dans $\Delta\rho(\vec{R})\ \vec{K_F}$ avec $\vec{K_F}^i = k_F \frac{\vec{R_i}}{R_i}$.

Alors $q(\vec{R_i})$ a pour forme asymptotique :

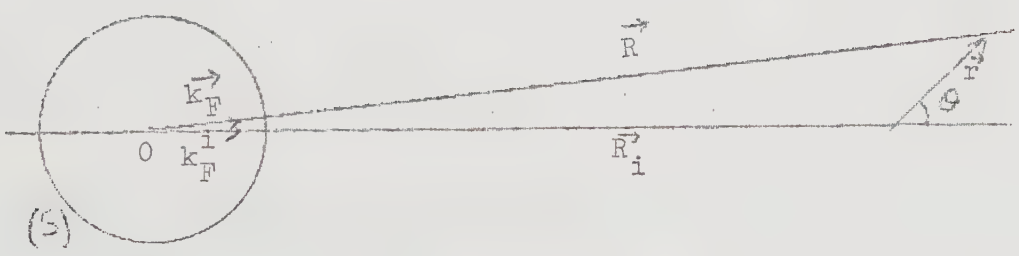


- Figure 5 -

Niveaux d'énergie pour un spin I = $\frac{3}{2}$

a) sans gradient de champ

b) en présence d'un gradient de champ.



- Figure 6 -

Calcul du gradient de champ au noyau $\vec{R}_i$ dans une structure périodique

$$q(R_i) = \frac{4}{3\pi} \alpha_F \mu \frac{\cos(2 k_F R_i + \varphi_F)}{R_i^3} \qquad (II.11)$$

où α_F et φ_F sont donnés par les formules (I.6) :

$$\begin{cases} \alpha_F \sin \varphi_F = \sum_\ell (-1)^\ell (2\ell + 1) \sin^2 \eta_\ell^F \\ \alpha_F \cos \varphi_F = \frac{1}{2} \sum_\ell (-1)^\ell (2\ell + 1) \sin 2 \eta_\ell^F \end{cases} .$$

La formule (II.11) est semblable à (II.6) obtenue pour des électrons libres, mais les gradients de champ sont multipliés par un facteur d'augmentation μ :

$$\mu = \frac{3}{8\pi} \int \left[\varphi_{\vec{K}_F \to i}(\vec{r})\right]^2 \frac{P_2(\cos\theta)}{r^3} d^3\vec{r} \ , \qquad (II.12)$$

la sommation étant prise sur la cellule centrale (C).

Le facteur μ dépend donc de façon cruciale de la symétrie des fonctions d'onde du métal pur au niveau de Fermi. En particulier, si on analyse en harmoniques sphériques $\varphi_{\vec{K}_F \to i}(\vec{r})$ autour du point $\vec{R}_i$, le caractère p ou d de la fonction d'onde influence fortement la valeur de μ. Nous verrons dans la section suivante que, dans les cas qui nous intéressent, μ a une valeur importante, ce qui justifie que nous ayons négligé la contribution de $\Delta\rho(r)$ à l'extérieur de la cellule centrale entourant le point R_i (à l'extérieur de la cellule (C) entourant $\vec{R}_i$, la présence de la fonction de Bloch $\left[\varphi_{\vec{K}_F}(\vec{r})\right]^2$ n'a que peu d'importance, car si, dans <u>chaque</u> cellule, la symétrie de $\Delta\rho(\vec{r})$ peut être violemment perturbée, le caractère d autour d'un point $\vec{R}_i$ extérieur à cette cellule n'en est que légèrement modifié).

<u>Evaluation numérique des gradients de champ et comparaison avec les résultats expérimentaux</u>.

Nous avons établi, dans la section précédente, la forme des gradients de champ aux sites des noyaux entourant une impureté. Nous allons maintenant calculer numériquement leurs valeurs et comparer les

résultats à l'expérience. La formule (II.11) donnant les gradients de champ comporte 3 paramètres α_F φ_F et μ. α_F et φ_F dépendent essentiellement de l'impureté et sont calculés dans le premier paragraphe; le facteur d'augmentation μ ne dépend que de la matrice, il est calculé dans le deuxième paragraphe; enfin, le troisième paragraphe compare les résultats aux expériences discutées dans la première section.

1.- Influence de l'impureté. Calcul de α_F et φ_F.

Les constantes α_F et φ_F ne dépendent que de la diffusion et des déphasages au niveau de Fermi. Les déphasages peuvent être calculés en principe, si l'on connaît le potentiel et les fonctions d'onde non perturbées dans l'approximation sphérique.

En fait, la connaissance exacte du potentiel créé par l'impureté n'est pas essentielle. En effet, ainsi que nous l'avons mentionné précédemment, pratiquement seuls les déphasages s et p sont appréciables et l'on impose deux conditions : la règle de Friedel et la portée moyenne du potentiel. On peut donc utiliser des méthodes assez grossières pour calculer α_F et φ_F.

Dans le cas des alliages de cuivre, les déphasages utilisés sont ceux calculés par Blatt[5] pour des électrons libres en tenant compte de l'effet de taille[17] sur la répartition électronique : ceci revient à remplacer dans la règle de Friedel la différence de valence Z par :

$$Z_{eff} = Z + 3\ \varepsilon\ z \quad ,$$

$\varepsilon = \frac{a - r_A}{r_A}$ défini dans la section précédente, et z, la valence de la matrice. Le tableau III donne les valeurs de α_F et φ_F ainsi calculées pour une série d'alliages de cuivre. Il est à noter la forte variation de α à peu près proportionnelle à Z_{eff}. Comme les gradients décroissent autour d'une impureté en r^{-3}, les valeurs de n observées expérimentalement doivent être proportionnelles à Z_{eff}. Compte tenu des imprécisions de calcul, l'accord donné dans le tableau III est satisfaisant.

Tableau II.

Comparaison des effets de diverses impuretés dans le cuivre

Z : différence de valence entre l'impureté et le cuivre
n : nombre de voisins affectés dans la RNM
σ : changement relatif de paramètre (par %)

Impureté	Hg	Zn	Cd	Al	Ga	In	Si	Ge	Sn	P	As	Sb
Z	1	1	1	2	2	2	3	3	3	4	4	4
n	23	18	32	27	38	48	61	63	67	75	80	87
σ	0,17	0,056	0,219	0,072	0,079	0,256	0,019	0,091	0,271	0,029	0,129	0,305

Tableau III.

Valeurs des coefficients α_F et φ_F pour une série d'alliages de cuivre

	Zn	Ga	Ge	As
φ_F en radians	1,87	3,67	4,31	4,88
α_F	0,28	0,65	1,3	1,74
Z_{eff}	0,89	1,84	2,81	3,73
n	18	38	63	80

φ_F, α_F et Z_{eff} calculés ainsi qu'il est expliqué dans le texte,
n, nombre mesuré de voisins affectés dans la RMN.

Dans le cas des alliages d'luminium, nous avons simplement ajusté les valeurs de η_0 et η_1 de manière à satisfaire la règle de Friedel et obtenir la résistivité mesurée[49)50)] Δ pour une concentration c d'impuretés qui, dans l'approximation sphérique, est donnée par la même formule que pour des électrons libres[20)] :

$$\Delta = \frac{4\pi c}{z\, k_F} \sum_{\ell} \ell \sin^2(\delta_\ell^F - \delta_{\ell-1}^F) \quad . \qquad (II.13)$$

Cette méthode doit être assez bonne, car le rayon d'écran dans l'aluminium est plus petit que celui du cuivre et l'influence des déphasages déjà peu importante dans le cas du cuivre, doit être négligeable. Le tableau IV donne les valeurs trouvées pour les alliages $\underset{\sim}{Al}$ Zn et $\underset{\sim}{Al}$ Mg. Il fait ressortir la variation du nombre n observé avec $\underset{\sim}{Z}_{eff}$.

2.- Influence de la matrice. Calcul du coefficient d'augmentation μ.

Le coefficient μ, ainsi qu'il a été défini dans la section précédente, ne dépend que des fonctions d'onde au niveau de Fermi du métal pur. Les caractères p et d des fonctions d'onde influent fortement sur la valeur numérique de μ.

Dans l'approximation sphérique, on peut prendre comme fonctions d'onde approchées, les fonctions d'onde calculées par la méthode des ondes planes orthogonalisées. Dans le cas de l'aluminium, on a :

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = N\left[e^{i\vec{k}.\vec{r}} - a_{1s}\,\varphi_{1s} - a_{2s}\,\varphi_{2s} - a_{2p}\,\varphi_{2p}\right] \quad , \qquad (II.14)$$

où φ_{1s} φ_{2s} φ_{2p} sont les fonctions d'onde atomiques de l'ion Al^{+++} calculées par Hartree[18)]. Les coefficients a_{1s} a_{2s} et a_{2p} sont déterminés de façon que $\varphi_{\vec{k}}(\vec{r})$ soit orthogonale aux fonctions atomiques internes (N. est un coefficient normalisant la fonction $\varphi_{\vec{k}}(\vec{r})$ à l'unité dans l'unité de volume).

Dans le système d'unités atomiques, les valeurs des coefficients pour $k = k_F$ sont :

$$a_{1s} = 0{,}32 \qquad a_{2s} = 3{,}25 \qquad a_{2p} = 1.61i \qquad N = 1{,}06 \quad .$$

En analysant $\left[\varphi_{\vec{k}_F}(\vec{r})\right]^2$ en harmoniques sphériques et en reportant dans (II.12), on en tire la valeur de μ_{Al} :

$$\mu_{Al} \simeq 5 \quad .$$

Dans le cas du cuivre, Kohn et Vosko[26] ont calculé le facteur d'augmentation pour le cuivre et trouvent $\mu_{Cu} \simeq 25$.

3.- Comparaison avec les résultats expérimentaux.

Avec les résultats obtenus dans les paragraphes 1 et 2, on peut calculer les gradients de champ q autour d'une impureté. Le tableau V donne les valeurs de q pour les divers sites cristallographique entourant une impureté dans les alliages Al Zn et Al Mg. On voit immédiatement sur ce tableau que les gradients de champ obtenus sont trop petits par un facteur de l'ordre de 3 (le gradient critique envisagé par Rowland[41] est $q_0 \simeq 6.10^{21}$ cm^{-3}). Cette différence n'est pas étonnante. L'approximation sphérique utilisée dans notre calcul s'applique sans doute assez mal au cas de l'aluminium, où la sphère de rayon k_F déborde largement la première zône de Brillouin. Un calcul plus détaillé introduirait un coefficient $\mu(\vec{k})$ dépendant de $\vec{k}$. Pour les régions de la surface de Fermi à caractère fortement p qui ont été mises en évidence par les calculs de Heine[19], la valeur numérique de $\mu(\vec{k})$ serait beaucoup plus importante. Un calcul plus détaillé serait donc nécessaire, mais en sortant de l'approximation sphérique, le problème de la diffusion devient délicat. Une valeur moyenne de μ_{Al} de l'ordre de 15 nécessaire pour rendre compte des résultats expérimentaux n'est donc pas déraisonnable. Avec une telle valeur de μ_{Al}, on obtient pour les premiers voisins des impuretés Zn et Al, des gradients de champ égaux à 78 et 124.10^{21} cm^{-3}. Rowland[41] donne la valeur limite de 120.10^{21} cm^{-3} pour obtenir une déformation de la raie de résonance par effet du second ordre (transition centrale). Cet effet est effectivement observé dans le cas Al Mg, mais non dans le cas Al Zn.

On peut donc conclure que, pour les alliages d'aluminium, les résultats expérimentaux sont qualitativement bien expliqués, la

Tableau IV.

Valeurs de constantes α_F et φ_F pour les alliages d'aluminium.

	Δ	η_0^F	η_1^F	φ_F	α_F	Z_{eff}	n
Zn	0,35	-0,715	-0,228	2,11	0,32	-0,90	98
Mg	0,60	-2,403	-0,078	2,12	0,51	-1,68	130

Δ résistivité mesurée en $\mu\,\Omega$ cm par at. %,
η_0^F, η_1^F déphasages au niveau de Fermi calculés,
n nombre mesuré de voisins affectés par la résonance.

Tableau V.

Gradients de champ calculés dans les alliages Al Zn et Al Mg.

Pts		011	022	112	022	013	222	123	004	114 033	024
Nombre		12	6	24	12	24	8	48	6	24 12	24
q en 10^{21} cm^{-3}	Zn	26	9	3,1	3,6	1,6	0,2	1,6	0,7	0,7	0,6
	Mg	42	14	5	5,7	2,5	0,4	2,4	1,1	1,1	1

principale imprécision quantitative venant de la valeur moyenne assez grossièrement calculée de μ_{Al}.

Le cas des alliages de cuivre a été discuté en détail par Kohn et Vosko[26] et Rowland[42]. L'interprétation des résultats expérimentaux est en accord avec la théorie. Quantitativement, une valeur de μ_{Cu} supérieure(35) à la valeur calculée ($\mu_{Cu} \sim 25$) est nécessaire.

En conclusion, on peut donc dire que les effets quadrupolaires observés dans la résonance magnétique nucléaire sont bien expliqués par l'existence d'oscillations de densité électronique variant avec la distance en

$$\mu \frac{\cos(2 k_F r + \varphi)}{r^3} \quad ;$$

ces expériences fournissent une des preuves les plus directes des perturbations à grande distance dues aux impuretés. Les particularités de l'interaction quadrupolaire mettent en relief l'importance de la matrice. Suivant les valeurs du coefficient d'augmentation μ, on peut donc prévoir plusieurs comportements :

a) $\mu \simeq 1$. Dans ce cas, les gradients sont assez petits et ne créent qu'un élargissement de la raie de résonance.

b) Cas de l'aluminium. Les raies satellites disparaissent.

c) Cas du cuivre. Les raies centrales disparaissent.

d) μ très grand. La raie de résonance n'est observable que dans le métal très pur.

Il serait donc intéressant de compléter les études expérimentales, de manière à mettre en évidence ces différents cas, ce qui permettrait, en particulier, d'avoir des renseignements plus précis sur la structure des métaux purs.

III.- Structure électronique des impuretés de transition et oscillations de densité de spin.

L'étude faite précédemment de l'écran produit par une charge localisée ne tient pas compte de l'interaction d'échange entre électrons, interaction due à la statistique de Pauli. En fait, la manière même dont nous avons posé le problème exclut cette interaction. Nous nous intéressons, dans cette troisième partie, aux effets d'échange produits par les impuretés de transition : dans la première section, nous étudions la structure électronique des impuretés de transition et montrons dans quelles limites l'approximation de Hartree peut rendre compte d'un "écran dépendant du spin"; dans la deuxième section, nous étudions les oscillations de densité de spin à grande distance et les effets qui en résultent sur les propriétés magnétiques des alliages du type Cu Mn.

- Structure électronique des impuretés de transition dans les métaux.

Nous étudierons, dans cette section, la structure d'impuretés diluées : nous savons que, dans ce cas, il peut exister des phénomènes coopératifs entre impuretés à basse température (Cu Mn par exemple), mais nous ne nous intéresserons qu'aux propriétés d'impuretés non interagissantes, c'est-à-dire en faible concentration et à température suffisante pour pouvoir négliger les effets coopératifs.

Pour une impureté de transition dans un métal (cuivre ou aluminium, par exemple), on peut envisager qualitativement plusieurs possibilités :

a) L'atome de transition se comporte comme s'il participait à la bande de conduction du métal, la structure de ses électrons internes étant identique à celle d'un ion : les électrons d sont liés, obéissent à la règle de Hund et donnent lieu à un spin $\vec{S}$; les électrons de conduction sont alors polarisés par échange du type s-d par exemple. Ce comportement se produit si les corrélations dans la couche interne prévalent

sur les interactions avec les électrons de conduction, par corrélation ou par effet de résonance que nous étudierons plus loin. Ce cas serait sûrement celui de faibles densités d'électrons de conduction. Nous verrons dans la suite de cette section qu'il ne semble pas se rencontrer pour des impuretés de transition dissoutes dans les métaux ordinaires (Cu, Zn, Al...). C'est par contre le cas des couches f des métaux de terres rares[16].

b) Si le métal pur a une très forte densité d'électrons de conduction, la structure de l'atome de transition est bouleversée : les électrons d perdent leur caractère, ne sont plus liés et passent dans la bande de conduction où ils participent à l'écran autour de l'atome impureté. Les propriétés d'échange disparaissent et l'impureté se conduit comme une impureté ordinaire (Zn dans Cu par exemple).

c) On peut envisager un cas intermédiaire, pour des densités électroniques moyennes, où les électrons d ne sont plus liés, mais où l'énergie d'échange joue suffisamment pour créer autour de l'impureté un écran localisé non lié, mais possédant une "polarisation de spin" (nous verrons plus loin les difficultés que pose une définition non ambiguë de cette expression).

Nous allons étudier ces divers comportements. Dans le premier paragraphe, nous discutons le cas d'une couche d liée, déjà traité par Ruderman et Kittel[43] et Yosida[52]. Dans les deuxième et troisième paragraphes, nous exposons une méthode self-consistante décrivant les deux autres possibilités. Enfin, au cours du dernier paragraphe, nous déduisons les conséquences, dans les trois cas envisagés, sur les propriétés des impuretés de transition isolées et comparons avec l'expérience.

1.- Electrons d liés (Ruderman, Kittel; Yosida).

La structure de l'impureté est alors liée à l'interaction d'échange s-d entre électrons de conduction et électrons d. Nous supposerons que l'on peut représenter cette interaction par un potentiel dépendant du spin $-2\, J(\vec{r})\, \vec{s}.\vec{S}$ où $\vec{s}$ est le spin de l'électron de con-

duction et $\vec{S}$ celui de la couche d[*] (l'exposé qui suit n'est qu'une simple généralisation en dehors de l'approximation de Born des résultats de Ruderman, Kittel[43] et Yosida[52]).

Dans ces conditions, l'hamiltonien d'un électron de conduction s'écrit :

$$H = -\frac{\Delta}{2} + V(\vec{r}) - 2\,\vec{s}.\vec{S}\,J(\vec{r}) \quad , \qquad \text{(III.1)}$$

où $V(\vec{r})$ est un potentiel indépendant du spin. $2\,\vec{s}.\vec{S}$ est diagonal dans la représentation où le moment angulaire total est $S \pm \frac{1}{2}$, sa projection sur l'axe z $s_z + S_z = m$ et prend les valeurs S et $-(S + 1)$. Nous noterons avec les indices 1 ou 2 toutes les expressions relatives à la diffusion par les potentiels $V(\vec{r}) - SJ(\vec{r})$ ou $V(\vec{r}) + (S + 1)\,J(\vec{r})$. Dans cette représentation, les fonctions propres d'espace correspondant à la diffusion vers l'avant sont :

$$e^{i\vec{k}.\vec{r}} + g_{\frac{1}{2}}(\vec{r}) \quad .$$

En revenant à la représentation où s_z et S_z sont diagonaux, on obtient les fonctions d'onde suivantes correspondant à la diffusion d'un électron incident de vecteur d'onde $\vec{k}$ et spin $s_z = \pm \frac{1}{2}$:

$$\psi_{\pm} = e^{i\vec{k}\vec{r}}\left|S_z, \pm\tfrac{1}{2}\right\rangle + \frac{g_1(\vec{r})(S + 1 \pm S_z) + g_2(\vec{r})(S \mp S_z)}{2S + 1}\left|S_z, \pm\tfrac{1}{2}\right\rangle \qquad \text{(III.2)}$$

$$+ \left[g_1(\vec{r}) - g_2(\vec{r})\right] \frac{\sqrt{(S + \frac{1}{2})^2 - (S_z - \frac{1}{2})^2}}{2S + 1}\left|S_z \pm 1, \pm\tfrac{1}{2}\right\rangle \quad .$$

Le second terme de (III.2) décrit la diffusion sans échange, le dernier la diffusion avec échange.

On peut mettre la partie spatiale de la fonction d'onde sous la forme :

$$e^{i\vec{k}.\vec{r}} + \frac{(S + 1)g_1(\vec{r}) + S\,g_2(\vec{r})}{2S + 1} + \left[g_1(\vec{r}) - g_2(\vec{r})\right] \frac{2\vec{s}.\vec{S}}{2S + 1} \quad . \qquad \text{(III.3)}$$

(*) Nous considérons les électrons de conduction comme libres. L'introduction explicite d'un potentiel périodique ne modifierait pas les résultats.

De ce résultat et par des méthodes analogues à celle utilisée dans la démonstration de la règle de somme de Friedel, on déduit la charge totale écrantée par les électrons de conduction :

$$Z = \frac{2}{\pi} \sum_{\ell} (2\ell + 1) \frac{(S + 1)\,\delta^F_{\ell,1} + S\,\delta^F_{\ell,2}}{2S + 1} \quad , \qquad \text{(III.4)}$$

$\delta^F_{\ell,1}$ et $\delta^F_{\ell,2}$ étant les déphasages au niveau de Fermi créés par les potentiels $V(\vec{r}) - S\,J(\vec{r})$ et $V(\vec{r}) + (S + 1)\,J(\vec{r})$.

En introduisant les quantités :

$$z_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\pi} \sum_{\ell} (2\ell + 1)\,\delta^F_{\ell,\frac{1}{2}} \quad , \qquad \text{(III.5)}$$

(III.4) devient :

$$Z = \frac{(2S + 2)z_1 + 2S\,z_2}{2S + 1} \quad . \qquad \text{(III.6)}$$

Un raisonnement analogue permet de calculer la valeur moyenne $\vec{s}(\vec{r})$ du spin $\vec{s}$ dans cet état et au point $\vec{r}$, pour l'ensemble des électrons d'énergie inférieure à l'énergie de Fermi :

$$\vec{s}(\vec{r}) = \frac{\Delta\varrho_1(\vec{r}) - \Delta\varrho_2(\vec{r})}{2S + 1}\,\vec{S} \qquad \text{(III.7)}$$

donnant lieu à une polarisation totale de spin :

$$\vec{S}_0 = \int \vec{s}(\vec{r})\,d^3\vec{r} = \frac{z_1 - z_2}{2S + 1}\,\vec{S} \quad . \qquad \text{(III.8)}$$

En présence d'un champ magnétique H, les énergies des électrons à spin parallèle ou antiparallèle à H sont déplacées de $\pm\,\mu_B$ H. Si $\frac{dz_{1,2}}{dE}\,\mu_B\,H \ll 1$ (ce qui est pratiquement toujours le cas), tout se passe comme si l'on avait un spin $\vec{S}$, avec un facteur gyromagnétique différent de la valeur de l'ion libre g de la quantité Δg[52) :

$$\Delta g = g\,\frac{z_1 - z_2}{2S + 1} \quad .$$

On peut déduire de ces résultats l'accroissement de résistivité[20) ΔR

due aux impuretés non interagissantes en faible concentration C :

$$\Delta R = \frac{(S+1)\Delta R_{\frac{1}{2}} + S\,\Delta R_{\frac{2}{2}}}{2S+1} \qquad \text{(III.9)}$$

avec :

$$\Delta R_{\frac{1}{2}} = \frac{4\pi C}{\alpha k_F} \sum_{\ell} \sin^2(\delta^F_{\ell-1,\frac{1}{2}} - \delta^F_{\ell,\frac{1}{2}}) \ ,$$

(α est le nombre d'électrons de conduction par atome dans la matrice). En fait, l'interaction $J(\vec{r})$ est suffisamment faible pour pouvoir être traitée dans l'approximation de Born. Alors, négligeant le potentiel $V(\vec{r})$ qui, de toutes façons doit écranter une charge électrostatique nulle, on a :

$$\vec{S}_0 = -\frac{k_F}{2\pi^2} J(0)\,\vec{S} \qquad \text{(III.10)}$$

(III.10)

et $$\Delta_1 R = \frac{C}{4\alpha k_F^3} S(S+1) \int_0^{2k_F} |J(\vec{K})|^2 K^3\, dK \ .$$

où $J(\vec{K})$ est la transformée de Fourier de $J(\vec{r})$.

2.- Polarisation de spin self-consistante.

Nous allons maintenant étudier comment définir un écran d'électrons non liés donnant lieu à une polarisation de spin.

Considérons d'abord le problème d'électrons liés, ayant un spin total $\vec{S}$ polarisant la bande de conduction : comment tenir compte de cette polarisation induite dans la diffusion des électrons de conduction ? Nous pouvons représenter son effet par un potentiel à un électron de la forme $-2K(\vec{r})\,\vec{s}.\vec{s}(\vec{r})$ avec $\vec{s}(\vec{r})$ donné par (III.7). Ce potentiel donne lieu à une nouvelle polarisation, dont nous devons tenir compte. En répétant le processus, on obtient à la fin une polarisation $\vec{s}(\vec{r})$ stationnaire. Autrement dit, le potentiel

$$V(r) - 2J(\vec{r})\,\vec{s}.\vec{S} - 2K(\vec{r})\,\vec{s}.\vec{s}(\vec{r})$$

redonne la même polarisation $s(\vec{r})$. Sans la présence des états liés, on peut définir un état du système de la façon suivante : introduire une petite interaction fictive avec un spin $\vec{S}$ (S quelconque), regarder la

polarisation stationnaire produite $\vec{s}(\vec{r})$, puis réduire à zéro la petite interaction avec $\vec{S}$. Une solution self-consistante sera telle que la polarisation finale soit la même que la polarisation initiale. Nous prendrons seulement comme condition de self-consistance une condition analogue à la règle de Friedel, sur la polarisation totale de spin :

$$\vec{S_0} = \int s(\vec{r})\, d^3\vec{r} = \frac{z_1 - z_2}{2S + 1}\, \vec{S} \quad . \qquad \text{(III.11)}$$

Nous voyons à partir de ce résultat que la réponse dépend du choix fait sur la valeur du spin fictif $\vec{S}$. Nous pouvons donc conclure que, dans l'approximation de Hartree, il n'y a pas de méthode non ambiguë permettant de définir un écran non lié possédant une polarisation de spin.

Néanmoins, les différences suivant les valeurs de $\vec{S}$ proviennent uniquement du fait que $\vec{S}$ est un vecteur non classique. Nous pouvons donc espérer avoir une description qualitative du système, en considérant la polarisation de spin classiquement. On peut alors écrire le potentiel diffusant les électrons de conduction sous la forme :

$$V(\vec{r}) - 2\, J(r)\, \vec{s}.\vec{S_0} \quad .$$

En indexant par 1 (ou 2) les expressions relatives à la diffusion par les potentiels $V(r) - J(r)\, S_0$ et $V(r) + J(r)\, S_0$, la partie spatiale de la fonction d'onde prend la forme [cf. (III.3)] :

$$e^{i\vec{k}.\vec{r}} + \tfrac{1}{2}\left[g_1(\vec{r}) + g_2(\vec{r})\right] + \left[g_1(\vec{r}) - g_2(\vec{r})\right] \frac{\vec{s}.\vec{S_0}}{S_0} \quad . \qquad \text{(III.12)}$$

La charge totale d'écran est :

$$Z = z_1 + z_2 \qquad \text{(III.13)}$$

et la polarisation de spin :

$$\vec{s}(\vec{r}) = \frac{\Delta\rho_1(\vec{r}) - \Delta\rho_2(\vec{r})}{2S_0}\, \vec{S_0} \quad . \qquad \text{(III.14)}$$

La condition de self-consistance sur la polarisation totale de spin est

$$z_1 - z_2 = 2\, S_0 \qquad \text{(III.15)}$$

et le changement de résistivité dû à des impuretés en faible concentration C :

$$\Delta R = \frac{\Delta R_1 + \Delta R_2}{2} \quad . \qquad \text{(III.16)}$$

3.- Stabilité de la polarisation.

Dans le paragraphe précédent, nous n'avons pas discuté la stabilité de l'état considéré : quelle sera la valeur de S_0 énergétiquement favorable ? C'est ce problème que nous allons discuter maintenant (cf. réf. 4)).

Soit un atome de transition ayant, à l'état libre, Z électrons d et un électron s, en position d'impureté de substitution dans un métal ayant α électrons de conduction par atome. Le potentiel créé par l'impureté n'est pas suffisamment attractif pour donner des états liés d. Le comportement du déphasage d $\delta_2(E)$ en fonction de l'énergie est donné par la fig. 7. Ceci correspond à un "état lié virtuel" : dans cet état, l'écran est formé par tous les électrons dans un intervalle d'énergie W, représentant la largeur de l'état lié virtuel. La notion

- Figure 7 -

Déphasage d

a) en présence d'un état lié
b) pour un "état lié virtuel"

d'état lié virtuel n'a de sens que pour des valeurs de W pas trop grandes, c'est-à-dire quand le potentiel créé par l'impureté n'est pas trop différent du potentiel créant des états liés d. Au niveau de Fermi, la charge d'écran produite par les électrons de symétrie d est :

$$2\, z(E_F) = \frac{10}{\pi}\ \delta_2(E_F) \quad .$$

Un tel écran peut être décrit par la densité d'écran par unité d'énergie

$$\frac{dz(E)}{dE} = \frac{5}{\pi}\ \frac{d\,\delta_2(E)}{dE} \quad .$$

Nous avons ainsi une description analogue à une "bande", où les électrons sont itinérants, mais produisent un écran localisé(*).

Introduisons maintenant l'échange. Dans un atome libre, il favorise la formation du spin maximum $\vec{S}$. Si p est le nombre d'électrons ou trous dans la couche d, l'énergie d'échange stabilisant cet état est

$$\Delta E_{éch} = -\tfrac{1}{2}\, p(p-1)\, \Delta E \quad ;$$

ΔE est approximativement constant pour les éléments de transition et égal à 0,6 eV.

Dans le cas d'un écran non localisé d, la charge d'écran z(E) peut être découplée en $z_1(E)$ et $z_2(E)$, correspondant, ainsi qu'il a été vu dans le paragraphe précédent, à la diffusion dans les deux états stationnaires de collision. La variation d'énergie d'échange due à ce découplage est (dans la même approximation de spin classique) :

$$\Delta E_{éch} = -\,2\, S_0^{\,2}\, \Delta E$$

Le gain d'énergie d'échange est en compétition avec la perte d'énergie individuelle des électrons dans le processus de découplage. Pour discuter l'influence relative de ces deux effets, nous allons présenter un raisonnement analogue à celui de Stoner pour l'étude du ferromagnétisme dans les métaux purs : les changements d'énergie individuels ΔE_i

---

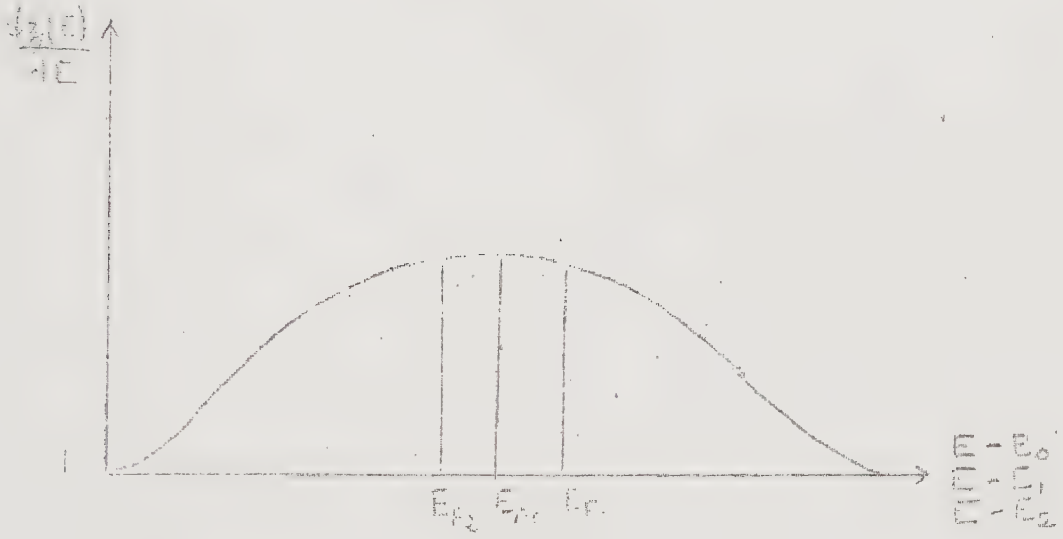
(*) Nous négligerons dans la suite les diffusions s et p qui peuvent exister sans changer considérablement les résultats que nous obtiendrons.

doivent être calculés, par rapport à l'énergie moyenne de la "bande" (on ne peut additionner simplement les énergies individuelles, car on compterait deux fois l'énergie de corrélation). On suppose ainsi que les bandes ne se déforment pas.

Le changement total d'énergie $\Delta \mathcal{E}$ est donc :

$$\Delta \mathcal{E} = \Delta E_{éch} + \Delta E_i \quad .$$

ΔE_i se calcule simplement à partir de la densité d'écran $\frac{dz(E)}{dE}$ (fig.8)



- Figure 8 -

Densité de charge d'écran

E_0, E_{F1} et E_{F2} niveaux de Fermi sans découplage et avec découplage.

Sans découplage, le niveau de Fermi est en E_{F0}; avec découplage, en E_{F1} et E_{F2} pour les deux états de collision (les énergies E_0 E_1 E_2 sont les énergies moyennes correspondantes). La condition de découplage est $\Delta \mathcal{E} < 0$, ce qui donne pour S_0 petit :

$$2 \quad \Delta E \, \frac{dz(E_F)}{dE} > 1 \quad . \qquad \text{(III.17)}$$

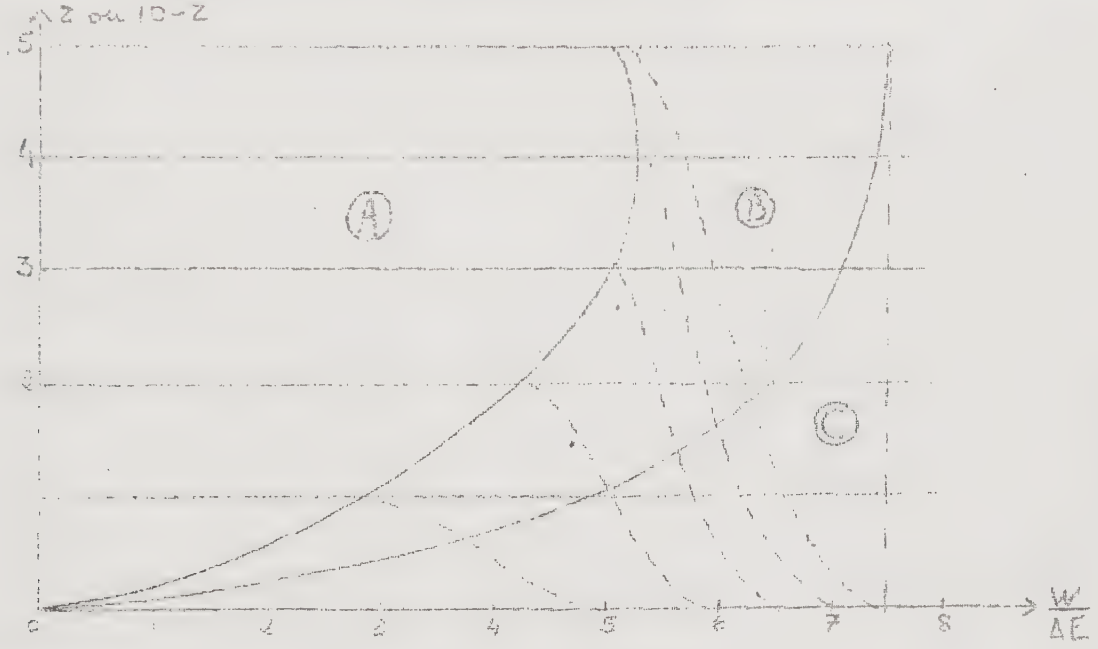
Pour calculer quel est le découplage fini, il faut connaître la courbe

$\frac{dz(E)}{dE}$. En prenant une forme simple (parabolique) de largeur W, on obtient[4] les résultats rassemblés sur la fig. 9 : en abscisse est porté le paramètre $W/\Delta E$, en ordonnée, le nombre d'électrons Z (si $Z < 5$) ou de trous $10 - Z$ (si $Z > 5$). On distingue 3 régions dans ce diagramme : (A) découplage complet, $2 S_0 = Z$,

(B) découplage partiel,

(C) découplage nul.

Les courbes tracées en pointillé représentent les valeurs de $2 S_0$ en fonction de $W/\Delta E$ pour différentes valeurs de Z.



- Figure 9 -

Discussion du découplage de spin

Pour un métal donné, le paramètre $\frac{W}{\Delta E}$ est approximativement constant. Dans le cas des éléments de transition, avec $\frac{W}{\Delta E} \sim 5$ par exemple, on peut prévoir que les éléments centraux de la série (Cr, Mn, Fe) seront découplés, mais que les éléments extrêmes (Si, Ni par exemple) ne seront pas découplés.

La largeur W est grossièrement proportionnelle à l'énergie de Fermi E_F, de telle sorte que $W/\Delta E$ croît avec E_F, et que pour

différents alliages (à base Cu, Zn, Al par exemple), on peut décrire une série de valeurs de $\frac{W}{\Delta E}$.

En conclusion de cette discussion du découplage, on peut dire que la formation d'un écran non lié ayant une polarisation de spin est d'autant plus facile que le niveau de Fermi est faible et le nombre des électrons ou trous d plus grand. Ces conclusions sont en accord avec les arguments qualitatifs que nous avions exposés au début de cette section.

4.- Comparaison avec l'expérience.

Nous allons regarder maintenant quelles sont les conséquences de la discussion précédente pour les propriétés électriques et magnétiques des impuretés de transition en faible concentration dans les métaux (une discussion simplifiée avait déjà été donnée par Friedel[14]). On peut avoir trois genres de comportement :

a) Electrons d liés (Ruderman, Kittel, Yosida).

Les électrons d liés donnent un spin total $\vec{S}$. Les impuretés ont donc un moment magnétique $g \mu_B \vec{S}$ donnant un paramagnétisme de hautes températures du type Langevin-Brillouin : $\chi \propto T^{-1}$. La résistivité, due à l'échange s-d et donnée par la formule (III.9) est proportionnelle à $S(S + 1)$ et a le comportement indiqué par la courbe a de la fig. 10. Le maximum de résistivité est de l'ordre de 0,2 $\mu\Omega$cm par at. % pour une matrice de cuivre (en prenant $J(\vec{K}) = J(0) = 0,675$ u.a., valeur déduite de l'interaction d'échange s-d de l'ion libre).

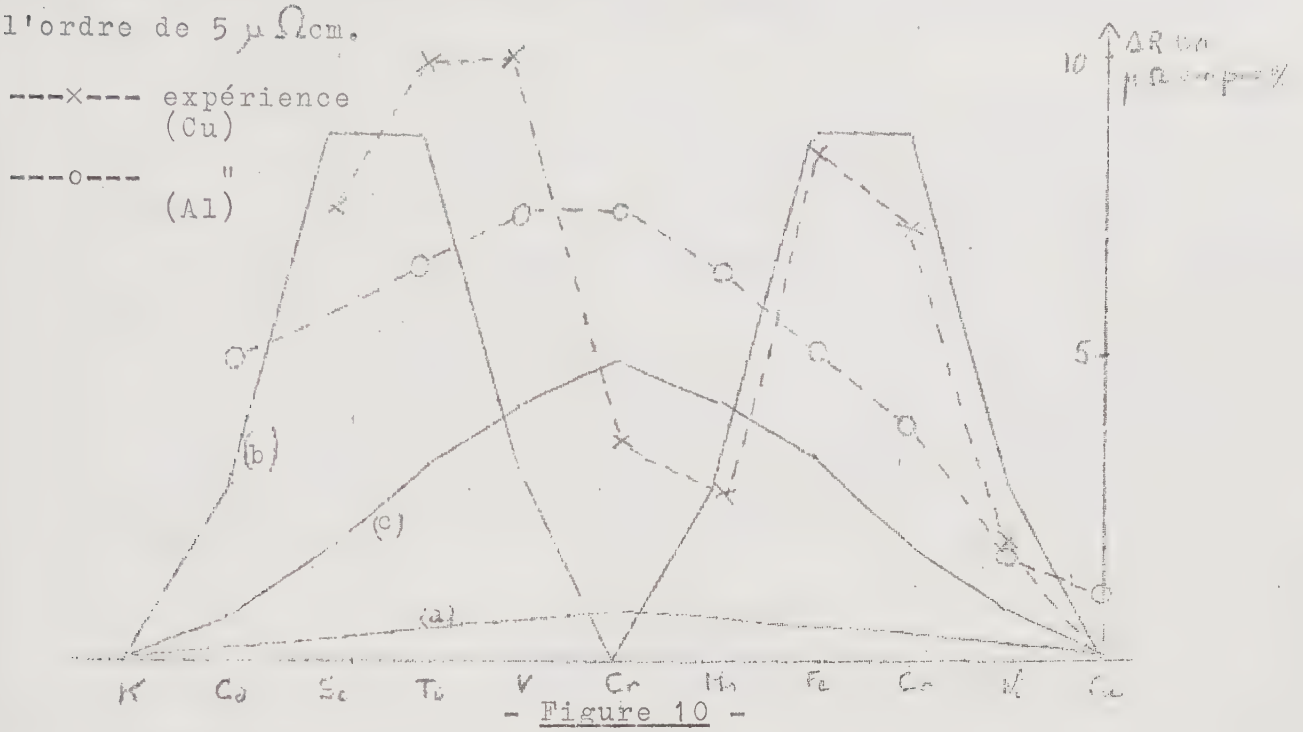
b) Ecran self-consistant pouvant avoir une polarisation de spin.

Les impuretés de transition auront un moment magnétique donnant une susceptibilité de hautes températures en T^{-1}. Si tous les éléments sont complètement découplés, la résistivité (donnée par (III.16)) est donnée par la courbe b de la fig. 10, le maximum étant de l'ordre de 10 $\mu\Omega$cm (pour un métal monovalent).

c) Ecran sans polarisation de spin.

Dans toute la série, le paramagnétisme est constant et la résistivité ne montre qu'un pic au centre de la série (courbe c de la

fig. 10). Pour un métal trivalent, le maximum de résistivité est de l'ordre de 5 $\mu\Omega$cm.



- Figure 10 -

Résistivité résiduelle des impuretés de transition

a) électrons d liés (R.K.Y.)
b) écran avec polarisation de spin (dans Cu)
c) écran sans polarisation de spin (dans Al)

Si nous comparons les résultats pour les alliages à base de cuivre (les références relatives aux résultats expérimentaux peuvent être trouvées dans [4] et [47]), on trouve le comportement b pour les éléments centraux et le comportement c pour les éléments extérieurs, ce qui est en bon accord avec une valeur de $\frac{W}{\Delta E}$ de l'ordre de 5 (cf. Tableau VI). Le fait que les éléments extrêmes ne sont pas découplés modifie peu la courbe théorique b de la fig. 10 et laisse toujours apparaître deux pics et un minimum au centre de la série. L'accord avec l'expérience n'est pas parfait, mais les résistivités mesurées sont du bon ordre de grandeur et présentent dans la série deux pics, alors qu'une description par états liés (a) donnerait un pic d'amplitude beaucoup plus faible.

Pour les alliages d'aluminium, le comportement est bien décrit par c : un pic de résistivité et une susceptibilité magnétique

constante pour tous les éléments de la série. Ceci correspondrait à une valeur de $\frac{W}{\Delta E} > 7,5$.

Il semble donc que la description d'un écran non lié, avec ou sans polarisation de spin, se rapproche de la réalité, malgré les approximations faites dans la discussion. L'accord expérimental, en particulier dans l'explication du comportement magnétique des impuretés, est bon. Le Tableau VI qui résume les résultats expérimentaux (on a marqué par + ou - l'existence expérimentale d'un moment magnétique; dans les cas étudiés, les résultats expérimentaux relatifs à la résistivité, la susceptibilité magnétique, la résonance magnétique nucléaire, etc... concordent) est en bon accord avec les résultats théoriques schématisés sur la fig. 9.

Tableau VI.

Propriétés magnétiques des impuretés de transition.

\+ impuretés magnétiques,
\- impuretés non magnétiques.

Solvant		Au	Cu	Mg	Zn	Al
E_F en eV		5,5	7	7,5	9,5	13
Impuretés	Cr	+	+			-
	Mn	+	+	+	+	-
	Fe	+	+		-	-
	Co	+	-			-
	Ni	-	-		-	-

Interactions à grande distance dans les alliages dilués.

Nous avons discuté dans la section précédente la structure électronique des impuretés de transition isolées. Nous allons maintenant étudier les effets à longue distance qu'elles produisent. Comme dans le cas des impuretés "normales" (Zn dans Cu, par exemple), nous pouvons observer des oscillations de densité électronique. Mais pour des impuretés de transition, il existe également des oscillations de densité de spin (III.7; III.14). Dans le premier paragraphe, nous étudions ces oscillations. Dans le deuxième paragraphe, nous discutons leur importance dans les expériences de résonance magnétique nucléaire sur les noyaux de la matrice. Nous rassemblons, dans le troisième paragraphe, les principaux résultats expérimentaux relatifs au comportement coopératif des impuretés de transition (dans Cu Mn par exemple) à basse température. Enfin, le dernier paragraphe montre comment l'existence d'oscillations de densité de spin permet de comprendre l'existence des phénomènes coopératifs.

1.- Oscillations de densité de spin.

L'étude faite dans la section précédente montre l'existence d'oscillations de densité de spin autour de chaque impureté, aussi bien dans la description par électrons d liés (Ruderman, Kittel et Yosida : III.7) que dans la description par écran self-consistant (III.14). On peut obtenir un ordre de grandeur de l'amplitude des oscillations dans ces deux cas :

- Pour des électrons d liés, la polarisation de spin à grande distance a la forme suivante dans l'approximation de Born (valable dans ce cas car l'interaction d'échange entre électrons de conduction et électrons de conduction est suffisamment faible) :

$$\vec{s}(\vec{r}) \propto \frac{k_F}{(2\pi)^3} J(2\,k_F)\,\frac{\cos 2\,k_F r}{r^3}\,\vec{S}. \qquad \text{(III.18)}$$

(III.18) est le terme en r^{-3} de la formule de Ruderman-Kittel. Nous

avons négligé le terme en r^{-4} cm; ainsi que nous l'avons vu, son interprétation n'est pas claire).

- Pour un écran self-consistant, la polarisation à grande distance est donnée par :

$$\vec{s}(\vec{r}) = -\frac{\alpha}{8\pi^2 S_0}\,\frac{\cos(2\,k_F r + \varphi)}{r^3}\,\vec{S}_0 \quad , \qquad \text{(III.19)}$$

avec

$$\begin{cases} \alpha\cos\varphi = \frac{1}{2}\sum_{\ell}(-)^{\ell}(2\ell+1)\left[\sin 2\delta^F_{\ell,1} - \sin 2\delta^F_{\ell,2}\right] \\ \alpha\sin\varphi = \sum_{\ell}(-)^{\ell}(2\ell+1)\left[\sin^2\delta^F_{\ell,1} - \sin^2\delta^F_{\ell,2}\right] . \end{cases}$$

Nous simplifierons (III.19) en négligeant les diffusions pour $\ell \neq 2$ et en supposant un découplage complet. Dans le cas typique Cu Mn, on a

$$S_0 = 2 \qquad \text{et} \qquad \delta^F_{2,1} = \pi \qquad \delta^F_{2,2} = \frac{\pi}{5} \quad .$$

Comparons l'ordre de grandeur des oscillations données par (III.18 et 19). La valeur de $J(0)$ peut être évaluée à partir de l'interaction de contact s-d : $J(0) \sim 0{,}675$ u.a. $J(2\,k_F)$ serait égal à $J(0)$ pour une interaction de contact. Pour un potentiel $J(\vec{r})$ étendu dans un domaine de rayon a, $J(\vec{K})$ serait à peu près constant pour $K < \frac{1}{a}$. $J(2\,k_F)$ doit donc être plutôt inférieur à $J(0)$.

On obtient donc pour le coefficient devant la fonction oscillante dans (III.18) une valeur de l'ordre de 2.10^{-3} et pour (III.19) 2.10^{-2}. L'amplitude des oscillations est donc dans le cas self-consistant de l'ordre de 10 fois supérieure à l'amplitude obtenue pour des électrons d liés.

On peut se demander comment seraient modifiés ces résultats si l'on traitait le gaz d'électrons en tenant compte de l'interaction d'échange dans la bande de conduction. L'effet d'échange, pour un gaz d'électrons libres, a été calculé par Pines[39] qui trouve un facteur d'augmentation inférieur à 2 pour la susceptibilité magnétique statique ($\vec{K} = 0$). Ici, pour les oscillations de densité, c'est la susceptibilité magnétique pour le vecteur d'onde $K = 2\,k_F$ qui importe; pour de

telles longueurs d'onde, le facteur d'augmentation doit être voisin de l'unité.

On peut donc conclure que l'ordre de grandeur de l'amplitude des oscillations de densité de spin est bien donné par les nombres ci-dessus.

2.- Rôle des oscillations de densité de spin dans la résonance magnétique nucléaire des alliages dilués.

Nous nous intéresserons spécialement au cas des alliages Cu Mn qui ont été très étudiés[38)8)48)46)47)]. L'observation de la résonance magnétique nucléaire du cuivre a toujours été faite en dehors du domaine de températures où apparaissent les phénomènes coopératifs.

Les principaux résultats expérimentaux peuvent être ainsi résumés :

a) variation importante de la largeur des raies. L'intensité maximum de la courbe d'absorption décroît et des ailes apparaissent.

b) pas de déplacement de la fréquence moyenne de résonance (dans la limite de la précision expérimentale).

La forme de la raie et sa largeur peuvent être décrites en utilisant un paramètre h utilisé par les expérimentateurs et défini comme la demi-séparation des points de la courbe où la dérivée tombe au $\frac{1}{5}$ de sa valeur maximum[48)]. Les résultats sont donnés sur la fig. 11. L'élargissement est proportionnel à $\frac{H}{T}$ et à la concentration C en manganèse (H étant le champ magnétique extérieur). Ce comportement suggère fortement une interaction magnétique. Un atome de transition crée en effet au site d'un noyau (en r,θ) le champ dipolaire :

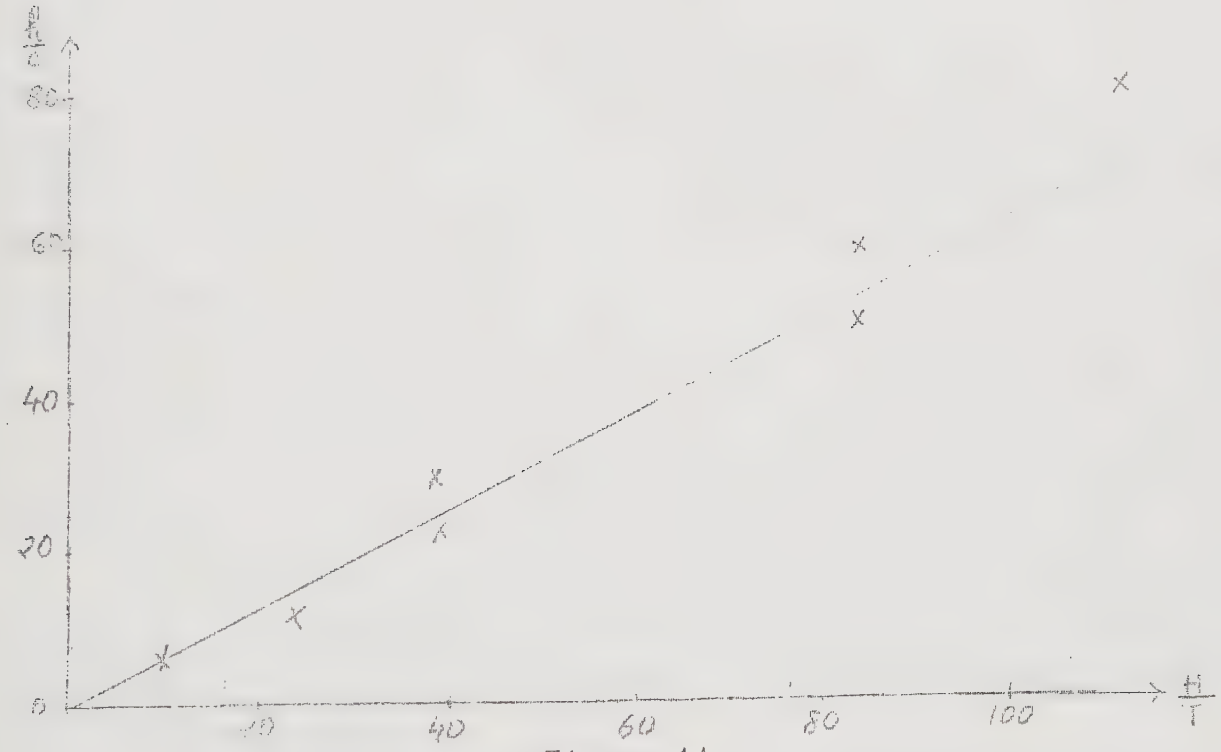
$$h_1 = g\,\beta\,\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3}\,\langle S_z\rangle_T \quad , \qquad \text{(III.20)}$$

où $\langle S_z\rangle_T$ est la valeur moyenne de la composante z du spin de l'atome de Mn à la température T. Cet effet, ainsi qu'il a été montré par Behringer[2)] (voir aussi réf. 8)), est beaucoup trop petit pour expliquer les largeurs observées.

Mais, s'il existe une polarisation de spin $\vec{s}(\vec{r})$ dans la bande de conduction, il faut aussi considérer l'interaction de contact hyperfine entre les électrons de conduction et le spin I du noyau de cuivre $A\,\delta(\vec{r}_i)\,\vec{s}_i.\vec{I}$. Cette interaction donne un champ magnétique local :

$$\frac{A}{g_N \beta_N} \langle s_z(\vec{r}) \rangle_T \quad ; \qquad \text{(III.21)}$$

g_N β_N étant le moment magnétique du noyau.



- Figure 11 -

Largeurs de raie observées dans la résonance magnétique nucléaire de Cu dans Cu Mn

——— Owen, Browne, Knight et Kittel[38] C = 0,029 %

× Chapman et Seymour[8] C = 0,5, 1 et 2%

En prenant pour $\vec{s}(\vec{r})$ la forme de Ruderman, Kittel, Yosida (électrons d liés), Behringer[2] et Chapman et Seymour[8] trouvent que les raies observées ne peuvent être interprétées qu'en prenant une valeur de $J(2\,k_F)$ interaction d'échange s-d 2,5 et 6 fois supérieure à la valeur de l'ion libre.

L'interaction d'échange s-d semble donc trop faible pour expliquer les résultats obtenus : cette conclusion est renforcée par la remarque suivante. Les proches voisins d'un atome de manganèse ne doivent pas être "vus" dans la résonance, étant soumis à un champ effectif (dipolaire et contact) très supérieur à la largeur de raie. De plus, l'interaction quadrupolaire doit jouer et à elle seule rendre inobservable la résonance sur ces voisins. La raie expérimentale ne décrit donc que la résonance des atomes de cuivre non voisins d'un atome de manganèse. (Il serait intéressant de mesurer la variation absolue d'intensité pour avoir une mesure du nombre n d'atomes de cuivre affectés par chaque atome de manganèse; mais, des études faites pour l'interaction quadrupolaire, on peut penser qu'il est de l'ordre de plusieurs dizaines). Il est donc normal, dans ces conditions, de ne pas observer de variation du déplacement de Knight moyen (celui-ci, dans l'absolu, serait dû principalement aux premières couches de voisins). Mais, si la résonance des premiers voisins n'est pas observée, l'amplitude des oscillations de densité de spin doit encore être plus grande, si l'on veut expliquer les largeurs expérimentales. L'interaction d'échange s-d semble donc d'un ordre de grandeur trop petite. Par contre, les amplitudes des oscillations créées par un écran self-consistant sont du bon ordre de grandeur.

Le modèle de l'écran self-consistant permet donc d'expliquer de manière cohérente les expériences de résonance magnétique nucléaire dans les alliages Cu Mn. Il serait intéressant de pouvoir préciser ces études, par la mesure des variations de l'intensité des raies et pour l'observation des raies satellites produites par les proches voisins d'un atome de manganèse (cette expérience est impossible dans le cas Cu Mn, étant donné les effets quadrupolaires, mais elle est peut-être possible dans les alliages Ag Mn).

3.- Evidence expérimentale de phénomènes coopératifs dans les alliages Cu Mn.

Nous allons passer rapidement en revue les principaux résultats expérimentaux suggérant l'existence d'un antiferromagnétisme d'un genre nouveau dans les alliages Cu Mn.

La susceptibilité magnétique χ obéit à une loi de Curie-Weiss[32)37)] : $\chi = \frac{c}{T - \theta}$ au-dessus de θ, avec une constante c correspondant à un spin 2 ou 5/2 et une température de Curie θ proportionnelle à la concentration C : $\theta = C\ T_c$ avec $T_c \simeq 700°$ K.

Pour $T \sim \theta$, il apparaît un maximum de susceptibilité assez étalé en température, mais qui n'en rappelle pas moins les maxima obtenus dans les antiferromagnétiques usuels.

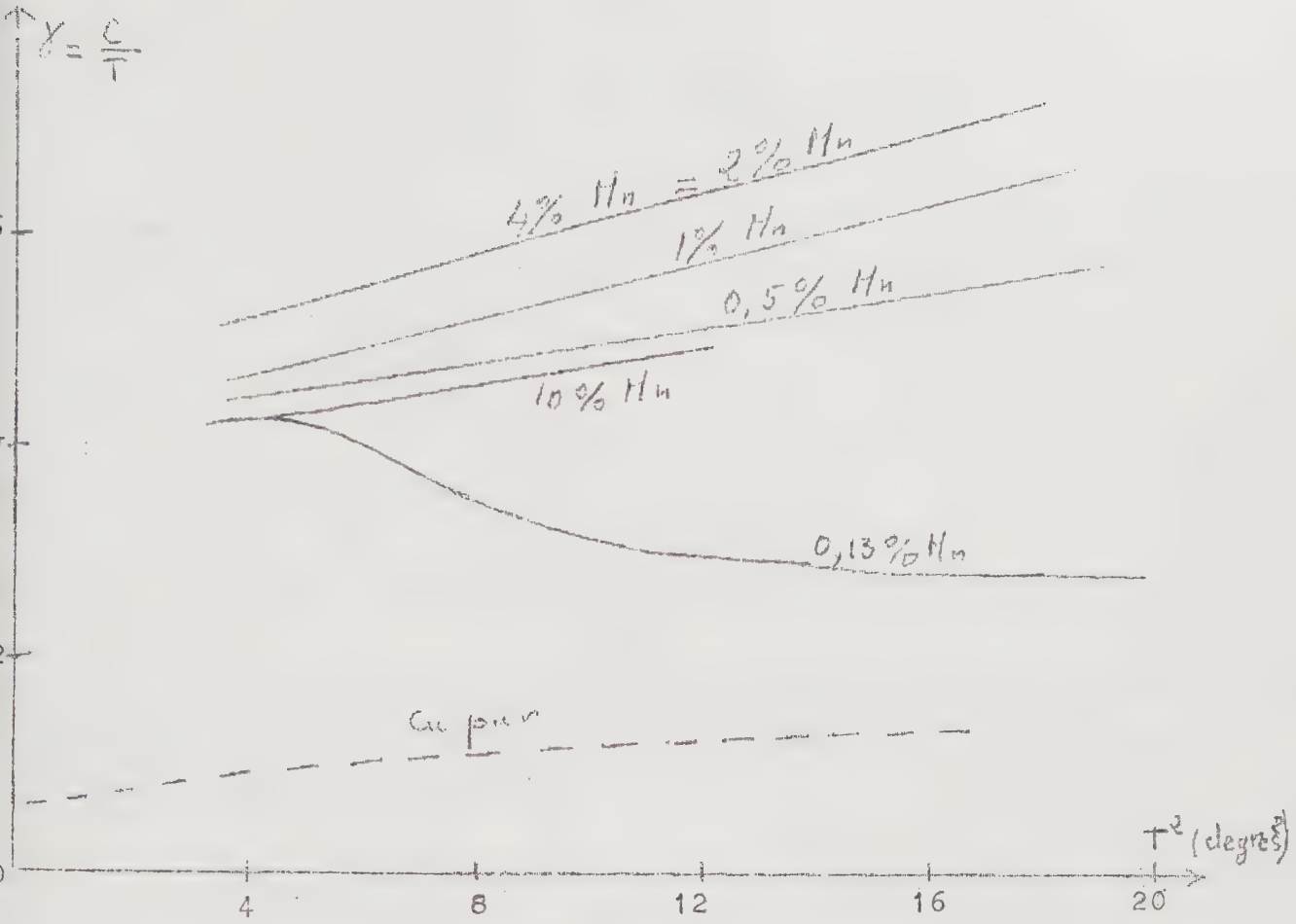
A basse température $T \ll \theta$, la fréquence de résonance électronique[37)] est déplacée. Si H_0 est le champ de résonance pour le spin libre, le champ de résonance H dans l'alliage est donné par :

$$H^2 = H_0^2 - H_c^2 \quad .$$

H_c est un champ critique croissant lentement quand T décroît (H_c est de l'ordre de quelques milliers de gauss). Ce comportement est analogue à celui des antiferromagnétiques usuels où $H_c^2 = 2\ H_{ex}\ H_A$, H_{ex} étant le champ d'échange entre les sous-réseaux et H_A le champ d'anisotropie.

La chaleur spécifique à basse température montre également un comportement singulier (pour $T < \theta$)[53)]. Il apparaît pour $T \simeq \theta$ une bosse de chaleur spécifique et, pour $T < \theta$, un terme linéaire $c = \gamma T$, où γ est à peu près indépendant de la concentration et 6 à 7 fois supérieur à la valeur γ_{Cu} du cuivre pur (Fig. 12). Ces résultats sont en accord avec des mesures faites à températures plus élevées (par rapport à θ) où l'on observe une forte augmentation de la chaleur spécifique pour des températures décroissantes[33)].

Tous ces résultats semblent indiquer un nouveau type de phénomènes coopératifs à basse température ($T < \theta$).



- Figure 12 -

Chaleur spécifique des alliages Cu Mn[33)53)]

4.- Phénomènes coopératifs dans les alliages Cu Mn.

Nous allons expliquer comment les oscillations de densité de spin étudiées au paragraphe 1.- permettent de comprendre qualitativement les résultats expérimentaux dans les alliages Cu Mn.

Soit deux atomes de Mn situés en $\vec{R_i}$ et $\vec{R_j}$: l'écran self-consistant de l'atome en $\vec{R_i}$ crée des oscillations de densité de spin $\vec{s}(\vec{r} - \vec{R_i})$. En prenant l'interaction d'échange s-d comme une interaction de contact, l'interaction des oscillations avec l'atome situé en R_j peut s'écrire :

$$- 2 J(0) \vec{s}(\vec{R_j} - \vec{R_i}).\vec{S_j} \quad ,$$

c'est-à-dire d'après (III.19) ($r_{ij} = |\vec{R_j} - \vec{R_i}|$) :

$$- \frac{\alpha J(0)}{4\pi^2 S_0} \frac{\cos(2 k_F r_{ij} + \varphi)}{r_{ij}^3} \vec{S}_i . \vec{S}_j \qquad \text{(III.22}$$

(avec des oscillations du type Ruderman, Kittel, Yosida, on obtiendrait une interaction du même type, mais proportionnelle à $J^2(0)$ et d'un ordre de grandeur plus faible). L'hamiltonien décrivant un ensemble d'atomes de manganèse répartis au hasard peut alors s'écrire :

$$H = - \sum_{\substack{i,j \\ \text{atomes Mn}}} f(r_{ij}) \vec{S}_i . \vec{S}_j \qquad \text{(III.23}$$

$$\text{avec} \qquad f(x) = - \frac{\alpha J_0}{4\pi^2 S_0} \frac{\cos(2 k_F x + \varphi)}{x^3} \quad .$$

Dans le domaine des <u>hautes températures</u>, on peut faire un développement en puissance de T^{-1} de la susceptibilité magnétique χ d'après la méthode d'Opechovski[35] :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{3k}{4\mu^2 S^2} \left[T - y \frac{L}{2k} + y(1 + y) \frac{K^2}{4k^2 T} + O\left(\frac{1}{T^2}\right) \right]. \qquad \text{(III.24}$$

k est la constante de Boltzmann :

$$y = \frac{4}{3} S^2 c \quad \text{(les résultats sont donnés ici pour un spin classique)}$$

$$L = \sum_{\text{tous sites}} f(\vec{R}) \qquad K^2 = \sum_{\text{tous sites}} f^2(\vec{R}) \quad .$$

La température de Curie est alors donnée par :

$$\theta = c \frac{2 S^2}{3} \frac{L}{k} \quad .$$

Un calcul grossier de L donne pour c = 1, $\theta \simeq 1.000°$ K. La valeur de ce résultat ne peut être que très approchée, car L étant la somme de termes oscillant avec la distance, ne peut être calculé de manière précise. De plus, pour des atomes de manganèse voisins, il faudrait tenir compte de l'interaction d'échange <u>directe</u> dont nous ne connaissons ni l'ordre de grandeur, ni même le signe.

A basse température, nous ne savons pas comment traiter l'hamiltonien (III.23) décrivant le système d'atomes de manganèse. Mais nous pouvons imaginer une sorte d'ordre antiferromagnétique : la fonction f(x) est positive ou négative. Si l'on considère l'ensemble des atomes de manganèse, il y aura autant d'atomes à spins parallèles ou antiparallèles. La distribution doit être telle qu'elle minimise l'énergie totale. On peut donc penser à un antiferromagnétisme où chaque spin est fixé, mais à des positions au hasard dans l'espace.

Dans un tel système, tous les atomes de manganèse ne verront pas le même champ effectif; il doit donc exister une répartition des champs effectifs.

Il n'est pas facile d'évaluer la répartition des champs effectifs pour des atomes répartis sur un réseau cristallin. Mais à faible concentration, nous pouvons négliger la structure cristalline et considérer les atomes répartis au hasard comme dans un liquide.

Cette procédure est justifiée par la remarque suivante[4] : si des atomes répartis au hasard sur un réseau cristallin interagissent jusqu'à une distance de séparation R_0, il existe une concentration critique au-dessous de laquelle les atomes ne peuvent former d'amas infinis - de Gennes[16 bis] en particulier a montré que pour des interactions entre proches voisins, cette concentration critique est de l'ordre de 0,15 à 0,2 suivant les réseaux envisagés. Ceci prouve donc que, si l'on considère un alliage à faible concentration, seules les interactions de rayon d'action suffisant pour créer des amas infinis interviendront dans l'élaboration d'un phénomène coopératif. En particulier, dans les alliages qui nous intéressent, les interactions entre premiers, deuxièmes voisins n'interviendront pas directement. Au contraire, ce sont les interactions à grande distance qui prévaudront et un modèle liquide est donc justifié. Nous remarquons également que la longueur d'onde des oscillations $\lambda = 1/2\ k_F$ est inférieure à la distance entre atomes voisins. Ceci justifie également le modèle liquide.

Dans un tel modèle liquide, et avec une interaction en r^{-3} (le facteur oscillant étant négligé), si l'on change de concentration, ceci revient simplement à une dilatation. La répartition des champs effectifs $\varphi_T(H)$ doit donc être une fonction de T et de $\frac{H}{c}$. On en déduit immédiatement que la température de Néel moyenne (si l'on peut la définir) sera proportionnelle à la concentration.

On peut évaluer plus en détail la répartition $\varphi_T(H)$: les remarques précédentes nous font savoir qu'il existe pour chaque concentration un rayon d'action critique. Il n'a pas été calculé dans le cas d'un liquide, mais des résultats obtenus (de Gennes[16 bis]; voir aussi Sato & al[1 bis]) on peut l'évaluer à

$$R_0(c) = c^{-\frac{1}{3}} (0{,}2\ v_0)^{\frac{1}{3}} \quad ,$$

où v_0 est le volume atomique de chaque atome de manganèse. On peut donc simplifier ainsi le problème :

A la concentration c, on divise les interactions en 2 groupes

1) de portée inférieure à R_0

2) de portée supérieure à R_0 .

Les premières sont incapables de créer des amas infinis, donc de produire un phénomène coopératif. Elles ne contribueront qu'à la formation d'amas finis, qui donneraient lieu à un paramagnétisme usuel, s'il n'existait pas d'interactions à plus grandes distances. Pour des atomes assez voisins, les interactions (1) sont assez fortes. Dans ce cas les amas finis vont se comporter comme un atome de manganèse seul.

Nous allons donc faire les approximations suivantes :

1.- les amas finis formés à base d'interactions de rayon d'action $R < R_0(c)$ donnent des moments magnétiques qui seront considérés comme rigides dans le domaine de température nous intéressant;

2.- les amas finis (comprenant les atomes "isolés") sont couplés entre eux par les interactions de rayon d'action $R > R_0(c)$. Ces inter-

actions étant en grand nombre, on supposera au contraire que la direction relative des moments magnétiques de 2 amas n'est pas corrélée. On peut alors calculer les moments M_n de la répartition de champs effectifs $\varphi_0(H)$. La fonction $\varphi_0(H)$ est une fonction lorentzienne $\varphi_0(H) = \frac{\Delta(0)}{\pi} \frac{1}{\Delta^2(0) + H^2}$. La largeur $\Delta(0)$ est proportionnelle à la concentration et donnée par

$$\Delta(0) = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} M_2 \sqrt{\frac{M_2}{M_4}} \quad .$$

Le calcul de M_2 et M_4 montre que $\Delta(0)$ n'est proportionnelle à la concentration que dans la mesure où l'interaction f(R) décroît en R^{-3} avec des oscillations de très courtes longueurs d'ondes. On retrouve ainsi le même résultat que Marshall[29], de même que la répartition de champs effectifs suggérée par Kittel, mais l'importance de la forme de la fonction f(R) en R^{-3} est mise en évidence.

On peut, à partir de ce modèle, comprendre en particulier le comportement de la chaleur spécifique[29] : le point principal est que la fonction $g_T(0)$ varie en C^{-1} avec la concentration si bien que le nombre total d'atomes de manganèse par unité de volume soumis à un champ effectif presque nul (inférieur à une valeur donnée) est indépendant de la concentration, ce qui donne une chaleur spécifique indépendante de la concentration.

En effet, N étant le nombre de sites cristallins par unité de volume, on a, pour l'énergie E du système :

$$E = Nc \int dH\, \varphi_T(H)\, g\, \mu\, S\, H\, \mathcal{L}\left(\frac{g\mu S H}{k T}\right) \qquad \text{(III.25)}$$

où $\mathcal{L}(x)$ est la fonction de Langevin. La chaleur spécifique $C(T) \simeq \frac{dE}{dT}$ est alors proportionnelle à T à basse température et indépendante de la concentration :

$$C(T) = a \frac{N k^2 S^2 T}{\mu \Delta(0)} \qquad \text{(III.26)}$$

où a est une constante de l'ordre de l'unité.

L'ensemble des résultats expérimentaux relatifs aux alliages Cu Mn n'est pas expliqué en détail. En particulier, une étude statistique détaillée d'un ensemble de moments répartis spatialement au hasard, en faible concentration et interagissant par une interaction de signe variable avec la distance, serait nécessaire. Elle dépasse le cadre de ce travail qui est de montrer comment les oscillations de densité de spin permettent de comprendre qualitativement le comportement des impuretés magnétiques dans les métaux.

Conclusion

En conclusion générale de ce mémoire, nous pouvons résumer les principaux points qui ont été mis en lumière.

L'importance des effets à grande distance des impuretés dans les métaux a été soulignée. Ces effets se traduisent par des oscillations de densité électronique (et dans certains cas de densité de spin) oscillant et se comportant à grande distance en r^{-3}. Ces effets sont la conséquence de la nature métallique de la matrice.

Dans le cas des oscillations de densité électronique, nous avons montré comment la répartition des champs électrostatiques pouvait être modifiée et observée expérimentalement.

Nous avons montré comment l'on pouvait obtenir une classification des impuretés de transition et étudié l'importance des oscillations de densité de spin autour de chaque impureté.

L'ensemble des résultats expérimentaux et de leur explication est incomplet. Du point de vue expérimental, il serait intéressant de pouvoir faire une "carte" de l'amplitude de la densité électronique (ou de spin) autour d'une impureté. Ces résultats permettraient une comparaison plus détaillée avec la théorie et seraient la preuve la plus nette de l'existence des oscillations.

Du point de vue théorique, il serait intéressant d'avoir une description statistique correcte d'un alliage magnétique à faible concentration. Il pourrait être également utile de poursuivre l'étude de l'influence des corrélations sur les propriétés de l'écran : en particulier, résistivité, magnétisme des impuretés de transition, diamagnétisme des impuretés "normales", etc...

Appendice A.

Généralisation de la règle de somme de Friedel.

Soit H_0 l'hamiltonien décrivant le mouvement d'électrons indépendants, V une perturbation localisée. $H = H_0 + V$.

On définit les opérateurs fonctions de Green non perturbées et perturbées(*) :

$$G_0^{\pm}(E) = \frac{1}{E - H_0 \pm i\varepsilon} \quad \text{et} \quad G^{\pm} = \frac{1}{E - H \pm i\varepsilon} \qquad \varepsilon \text{ petit} > 0 .$$

Soient $R^{\pm}(E)$ et $K(E)$ les opérateurs décrivant la diffusion pour une onde sortante $[R^{+}(E)]$, rentrante $[R^{-}(E)]$ ou stationnaire $[K(E)]$:

$$R^{\pm}(E) = V + V\, G_0^{\pm}(E)\, R^{\pm}(E) \qquad (A.1)$$

$$K(E) = V + V\, \mathcal{P} \frac{1}{E - H_0}\, K(E) \qquad (\mathcal{P} \text{ signifiant partie principale})$$

$n_0(E)$ et $n(E)$ sont les nombres d'états d'énergie inférieure à E pour les systèmes non perturbé et perturbé :

$$n_0(E) = \int^{E} dE' \ \text{trace}\, \delta(E' - H_0) \quad \text{et} \quad n(E) = \int^{E} dE' \ \text{trace}\, \delta(E' - H) \qquad (A.2)$$

$$\delta(E' - H) = \frac{i}{2\pi}\left[G^{+}(E') - G^{-}(E')\right]$$

or $$G^{\pm}(E') = G_0^{\pm}(E') + G_0^{\pm}(E')\, R^{\mp}(E')\, G_0^{\pm}(E) \ ,$$

d'où :

$$n(E) - n_0(E) = \frac{i}{2\pi} \int^{E} dE' \ \text{trace}\left[G_0^{+}(E') R^{+}(E') G_0^{+}(E') - G_0^{-}(E') R^{-}(E') G_0^{-}(E')\right]$$

(*) Nous employons ici le langage de la théorie formelle de la diffusion, voir par exemple Messiah[30].

Comme on considère une trace, on peut permuter cycliquement les opérateurs :

$$G_0^{\mp 2}(E')\, R^{\mp}(E') = G_0^{\mp}(E') \left\{ 1 + \ldots + \left[G_0^{\mp}(E') V \right]^p + \ldots \right\} .$$

Mais on a :

$$\text{Trace } \frac{d}{dE} \left[G_0^{\mp}(E)\, V \right]^p = - p \text{ trace } G_0^{\mp}(E) \left[G_0^{\mp}(E)\, V \right]^p ,$$

d'où par intégration :

$$\begin{aligned} n(E) - n_0(E) &= \frac{i}{2\pi} \text{ trace } \left\{ - \sum_p \frac{1}{p} G_0^{+}(E) \left[G_0^{+}(E)\, V \right]^p + cc \right\} \\ &= \frac{i}{2\pi} \text{ trace } \left\{ \log \left[1 - G_0^{+}(E) V \right] - \log \left[1 - G_0^{-}(E) V \right] \right\} \end{aligned} \tag{A.3}$$

mais on peut écrire :

$$\text{Trace } \log (A + iB) - \log (A - iB) = 2i \text{ trace } tg^{-1}(BA^{-1})$$

et

$$\begin{aligned} 1 - G_0^{\mp}(E) V &= 1 - \mathcal{P} \frac{1}{E - H_0} V \pm i\pi \delta(E - H_0)\, V \\ &= K(E)\, V^{-1} \mp i\pi \delta(E - H_0)\, V \end{aligned}$$

d'où l'on tire de (A.3) :

$$n(E) - n_0(E) = - \frac{1}{\pi} \text{ trace } tg^{-1} \left[\pi \delta(E - H_0)\, K(E) \right]. \tag{A.4}$$

On peut introduire dans ce formalisme l'opérateur déphasage η, diagonal en énergie dont les éléments de matrice entre les états $|E_1\ \alpha_1\rangle$ et $|E_2\ \alpha_2\rangle$ (α représente l'ensemble des indices autres que l'énergie, définissant l'ensemble complet de vecteurs $|E\ \alpha\rangle$) :

$$\langle E_1\ \alpha_1 | tg\, \eta | E_2\ \alpha_2 \rangle = -\pi \langle E_1\ \alpha_1 | K(E_2) | E_2 \alpha_2 \rangle \delta(E_1 - E_2) . \tag{A.5}$$

Alors (A.4) devient :

$$n(E) - n_0(E) = \frac{1}{\pi} \sum_{\alpha} \langle E_\alpha | \eta | E_\alpha \rangle$$

que l'on peut noter $\text{trace}_E\, \eta$ c'est-à-dire trace sur l'ensemble des vecteurs d'énergie E.

$$n(E) - n_0(E) = \frac{1}{\pi} \operatorname{trace}_E \eta \ . \qquad (A.6)$$

S'il y a des états liés d'énergie inférieure à E dans le système non perturbé ou perturbé au nombre de σ_0 et σ, il suffit, dans les expressions (A.2), de restreindre les intégrales du continuum, on trouve alors :

$$n(E) - n_0(E) = \sigma - \sigma_0 + \frac{1}{\pi} \operatorname{trace}_E \eta \ . \qquad (A.7)$$

On en déduit la généralisation de la règle de Friedel[13]. La charge d'écran Z(E) localisée par les électrons d'énergie inférieure à E est (en tenant compte des deux directions de spin) :

$$Z(E) = 2(\sigma - \sigma_0) + \frac{2}{\pi} \operatorname{trace}_E \eta \ . \qquad (A.8)$$

En particulier, si V représente un potentiel self-consistant décrivant l'écran d'une charge totale Z, on doit avoir :

$$Z(E_F) = Z \ .$$

Densité d'états et déplacement des niveaux.

Pour un ensemble de centres perturbateurs localisés, on a[51] :

$$R^{\pm}(E) = \sum_i R_i^{\pm}(E) + \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{\substack{i_1 \neq i_2 \\ i_2 \neq i_3 \\ \vdots \\ i_{n-1} \neq i_n}} R_{i_1}^{\pm}(E)\, G_0^{\pm}\, R_{i_2}^{\pm}(E) \ldots R_{i_n}^{\pm}(E) \ .$$

Pour une faible concentration x par unité de volume de centres perturbateurs, le changement de densité d'état $\Delta\rho(E)$ est :

$$\Delta\rho(E) = \rho(E) - \rho_0(E) = \frac{x}{\pi} \frac{d}{dE} \operatorname{trace}_E \eta \ . \qquad (A.9)$$

Soit S(E) le déplacement d'un niveau de E_0 dans l'état non perturbé à E dans l'état perturbé :

$$E = E_0 + S(E) \qquad \text{et} \qquad \rho(E)\, dE = \rho_0(E_0)\, dE_0 \ ,$$

d'où :

$$\rho(E) = \frac{\rho_0[E - S(E)]}{1 + \frac{\partial S}{\partial E}(E)} \simeq \rho_0(E) - \frac{d}{dE}\left[S(E)\, \rho_0(E)\right]$$

(Ceci est valable pour petit x et en dehors des valeurs de E pour lesquelles $d\rho_0/dE$ est infini),

d'où :

$$S(E)\ \rho_0(E) = -\frac{x}{\pi}\ \mathrm{trace}_E\ \eta \quad . \qquad (A.10)$$

Approximation des bandes rigides.

Dans l'approximation de Born, (A.4) devient :

$$n(E) - n_0(E) = -\ \mathrm{trace}\ \delta(E - H_0)\ V \quad ,$$

d'où le déplacement d'énergie :

$$S(E)\ \rho_0(E) = x\ \mathrm{trace}\ \delta(E - H_0)\ V \quad .$$

En particulier, pour des électrons libres, les éléments de matrice diagonaux de V ne dépendent pas de E et l'on a :

$$S(E) = x \int V(\vec{r})\ d^3\vec{r} \quad , \qquad (A.11)$$

ce qui est exactement l'approximation des bandes rigides.

Appendice B.

Le théorème optique pour des électrons de Bloch.

L'amplitude de diffusion est définie par :

$$f^{+}(\vec{k},\vec{k_i}) = -\frac{1}{2\pi}\int \varphi^{*}_{\vec{k_i}}(\vec{r})\, V(\vec{r'})\, \psi^{+}_{\vec{k}}(\vec{r'})\, d^3\vec{r'}. \qquad (B.1)$$

$\psi^{+}_{\vec{k}}(\vec{r})$ est la fonction d'onde décrivant la diffusion vers l'avant d'un électron de Bloch de fonction d'onde $\varphi_{\vec{k}}(\vec{r})$.

Calculons :

$$B(\vec{k_i},\vec{k_j}) = \int f^{*+}(\vec{k},\vec{k_i})\, f^{+}(\vec{k},\vec{k_j})\, \frac{d\, S_{\vec{k}}}{\left|\vec{\nabla}_{\vec{k}}\, E(\vec{k})\right|}$$

$$= \frac{1}{4\pi^2}\iint d^3\vec{r}\, d^3\vec{r'}\, V(\vec{r})V(\vec{r'})\, \varphi_{\vec{k_i}}(\vec{r})\, \varphi^{*}_{\vec{k_j}}(\vec{r'}) \int \psi^{+}_{\vec{k}}(\vec{r'})\psi^{-}_{-\vec{k}}(\vec{r}) \frac{dS_{\vec{k}}}{\left|\vec{\nabla}_{\vec{k}} E(\vec{k})\right|}$$

(en utilisant le fait que $\psi^{+}_{\vec{k}}(\vec{r}) = \psi^{-*}_{-\vec{k}}(\vec{r})$).

Effectuant l'intégration sur la surface d'énergie constante $E = E(\vec{k})$, il vient :

$$\int \psi^{+}_{\vec{k}}(\vec{r'})\, \psi^{-}_{-\vec{k}}(\vec{r})\, \frac{d\, S_{\vec{k}}}{\left|\vec{\nabla}_{\vec{k}}\, E(\vec{k})\right|} = -i\pi\left[G^{+}(\vec{r},\vec{r'},E) - G^{-}(\vec{r},\vec{r'},E)\right]$$

où $G^{\mp}(\vec{r},\vec{r'},E)$ sont les fonctions de Green décrivant la diffusion vers l'avant ou vers l'arrière du système perturbé. Mais :

$$\varphi_{\vec{k_i}}(\vec{r}) = \psi^{+}_{\vec{k_i}}(\vec{r}) + \frac{1}{4\pi}\int V(\vec{r'})\, G^{+}(\vec{r},\vec{r'},E)\, \varphi_{\vec{k_i}}(\vec{r'})\, d^3\vec{r'} \quad ,$$

d'où il vient :

$$B(\vec{k}_i,\vec{k}_j) = -i\int d^3\vec{r}\; V(\vec{r}) \left\{\left[\varphi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) - \psi^+_{\vec{k}_i}(\vec{r})\right] \varphi^*_{\vec{k}_j}(\vec{r}) - \varphi_{\vec{k}_i}(\vec{r})\left[\varphi^*_{\vec{k}_j}(\vec{r}) - \psi^-_{\vec{k}_j}(\vec{r})\right]\right.$$

$$= \frac{2\pi}{i}\left[f^+(\vec{k}_i,\vec{k}_j) - f^{*+}(\vec{k}_j,\vec{k}_i)\right] \quad . \qquad (B.2)$$

En particulier, on tire de (B.2) la relation :

$$\int \left|f^+(\vec{k},\vec{k'})\right|^2 \frac{d\,S_{\vec{k}}}{\left|\vec{\nabla}_{\vec{k}} E(\vec{k})\right|} = \frac{4\pi}{i}\,\mathrm{Im}\, f^+(\vec{k'},\vec{k'}) \quad . \qquad (B.3)$$

Un calcul tout à fait analogue, en utilisant les fonctions de Green non perturbées, donne de même :

$$C(\vec{k}_i,\vec{k}_j) = \int f^{*+}(\vec{k}_i,\vec{k})\; f^+(\vec{k}_j,\vec{k}) \frac{d\,S_{\vec{k}}}{\left|\vec{\nabla}_{\vec{k}} E(\vec{k})\right|}$$

$$= \frac{2\pi}{i}\left[f^+(\vec{k}_j,\vec{k}_i) - f^{*+}(\vec{k}_i,\vec{k}_j)\right] \qquad (B.4)$$

$$= B^*(\vec{k}_i,\vec{k}_j) \quad .$$

En particulier :

$$\int \left|f^+(\vec{k},\vec{k'})\right|^2 \frac{d\,S_{\vec{k'}}}{\left|\vec{\nabla}_{\vec{k'}} E(\vec{k'})\right|} = \frac{4\pi}{i}\,\mathrm{Im}\, f^+(\vec{k},\vec{k}) \quad . \qquad (B.5)$$

Les relations (B.2) et (B.4) d'une part, et (B.3) et (B.5) d'autre part, sont en fait les mêmes relations et se déduisent facilement les unes des autres en remarquant que l'amplitude de diffusion vérifie la relation aisément démontrable*:

$$f^+(\vec{k},\vec{k'}) = f^+(-\vec{k'},-\vec{k}) \quad .$$

Ces relations ne sont qu'une généralisation du théorème optique de la

---

* en remarquant que :

$$\langle \vec{k} \mid V \mid \vec{k'} \rangle = \langle -\vec{k'} \mid V \mid -\vec{k} \rangle \quad .$$

diffusion des particules libres, reliant la section efficace totale à l'amplitude de diffusion vers l'avant[44] :

$$\sigma = \int |f^+(\theta)|^2 \, d\Omega = \frac{4\pi}{ik} \, \mathrm{Im} \, f_k^+(0) \quad .$$

Appendice C.

Calcul des variations de densité électronique dans l'approximation de Hartree pour de faibles perturbations.

Soit un gaz d'électrons au niveau de Fermi $E_F = k_F^2/2$ soumis à un potentiel $V(\vec{r})$ petit.

Dans l'approximation de Born, la fonction d'onde décrivant la diffusion d'un électron de vecteur d'onde $\vec{k}$ est :

$$\psi^+_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}.\vec{r}} - 2\int G^+_k(\vec{r},\vec{r'})\ V(\vec{r'})\ e^{i\vec{k}.\vec{r'}}\ d^3\vec{r'}$$

où $$G^+_{\vec{k}}(\vec{r},\vec{r'}) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int \frac{e^{i\vec{k'}(\vec{r}-\vec{r'})}}{k^2 - k'^2 + i\eta}\, d^3\vec{k'} \qquad (\eta \text{ petit} > 0)$$

est la fonction de Green pour une particule libre. On en tire la variation totale de densité de charge (en tenant compte des deux directions de spin) :

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \frac{2}{(2\pi)^3}\int_{k<k_F}\left[d^3\vec{k}\ \left|\psi^+_{\vec{k}}(\vec{r})\right|^2 - 1\right]$$

d'où $$\Delta\rho(\vec{r}) = -\frac{2}{(2\pi)^3}\int_{k<k_F} d^3\vec{k}\iint d^3\vec{k'}\,d^3\vec{r'}V(\vec{r'})\ \frac{e^{i(\vec{k'}-\vec{k})(\vec{r}-\vec{r'})}}{k^2-k'^2+i\eta} + cc$$

$$= -\frac{4}{(2\pi)^3}\int V(\vec{K})e^{i\vec{K}\vec{r}}d^3\vec{K}\left\{\int_{k<k_F}\frac{d^3\vec{k}}{k^2-(\vec{k}+\vec{K})^2+i\eta}+\int\frac{d^3\vec{k}}{k^2-(\vec{k}-\vec{K})^2-i\eta}\right\}$$

$\vec{K} = \vec{k'} - \vec{k}$ et $V(\vec{K})$ est la transformée de Fourier de $V(\vec{r})$. L'intégrale sur $\vec{k}$ est aisément évaluée et donne :

$$\pi k_F\left[1 + \frac{k_F}{K}\left(1 - \frac{K^2}{4k_F^2}\right)\ \mathrm{Log}\left|\frac{K + 2k_F}{K - 2k_F}\right|\right]$$

que nous noterons $\pi k_F \, g(\vec{K})$. On en tire :

$$\Delta\rho(\vec{r}) = - \frac{k_F}{2\pi^2} \int V(\vec{K}) \, g(\vec{K}) \, e^{i\vec{K}.\vec{r}} \, d^3\vec{K} \quad .$$

Appendice D.

Approximations de Hartree self-consistante et de la phase aléatoire.

Introduisons dans un gaz d'électrons une petite charge extérieure $n(\vec{r},t)$. Cette charge induit une variation de densité électronique $\Delta\rho(\vec{r},t)$. Le potentiel électrostatique est donc :

$$V(\vec{r},t) = \int \frac{\Delta\rho(\vec{r}',t) - n(\vec{r}',t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \, d^3\vec{r}' \quad . \qquad (D.1)$$

Dans la méthode self-consistante de Hartree, $\Delta\rho(\vec{r},t)$ est calculé en supposant les électrons indépendants soumis au potentiel $V(\vec{r},t)$. Dans l'approximation linéaire,

$$\Delta\rho(\vec{r},t) = -\frac{k_F}{2\pi^2} \int e^{-i(\omega t + \vec{K}.\vec{r})} \, V(\vec{K},\omega) f(\vec{K},\omega) \, d^3\vec{r} \, d\omega \quad ,$$

$V(\vec{K},\omega)$ est la transformée de Fourier spatiale et temporelle de $V(\vec{r},t)$ et $f(\vec{K},\omega)$ une fonction calculée par Hubbard[21] :

$$f(\vec{K},\omega) = g\left(\frac{K}{k_F}, \frac{2\omega}{k_F^2}\right) + i\, h\left(\frac{K}{k_F}, \frac{2\omega}{k_F^2}\right)$$

avec
$$g(x,y) = 1 + \frac{1}{2x}\left[1 - \frac{1}{4}\left(\frac{y}{x} - x\right)^2\right] \mathrm{Log}\left|\frac{y - x(x+2)}{y - x(x-2)}\right| + \frac{1}{2x}\left[1 - \frac{1}{4}\left(\frac{y}{x} + x\right)^2\right] \mathrm{Log}\left|\frac{y + x(x+2)}{y + x(x-2)}\right|$$

et
$$h(x,y) = 0 \qquad \text{si } y > x(x+2)$$
$$\text{ou si } x > 2 \quad \text{et} \quad y < x(x-2)$$

$$= -\frac{\pi}{2x}\left[1 - \frac{1}{4}\left(\frac{y}{x} - x\right)^2\right] \quad \begin{matrix} \text{si } x > 2 \quad \text{et} \quad x(x-2) < y < x(x+2) \\ \text{et si } x < 2 \quad \text{et} \quad x(2-x) < y < x(x+2) \end{matrix}$$

$$= -\frac{\pi}{2}\frac{y}{x} \qquad \text{si } x < 2 \quad \text{et} \quad 0 < y < x(2-x)$$

$$h(x,-y) = h(x,y) \quad .$$

En prenant la transformée de Fourier de (D.1), il vient alors :

$$V(\vec{K},\omega) = \frac{-4\pi}{K^2 + \frac{2k_F}{\pi} f(\vec{K},\omega)} n(\vec{K},\omega)$$

et la constante diélectrique pour la fréquence ω et le vecteur d'onde $\vec{K}$:

$$\varepsilon(\vec{K},\omega) = 1 + \frac{2\,k_F}{\pi K^2} g(\vec{K},\omega) \quad . \qquad (D.2)$$

(D.2) est exactement le résultat obtenu dans l'approximation de la phase aléatoire[34]. La similitude des deux approximations a été discutée par Ehrenreich et Cohen[11]. De la connaissance de la constante diélectrique, on peut en effet obtenir (cf. Nozières et Pines[34]) :

- l'énergie de l'état fondamental du système d'électrons non perturbé,
- les propriétés des plasmas,
- la fonction de corrélation dans le gaz d'électrons,
- l'énergie des premiers états excités.

En particulier, l'existence d'ondes de densité électronique dans l'approximation de Hartree, qui a été beaucoup discutée dernièrement[36)25)], est liée aux zéros de la constante diélectrique statique $\varepsilon(\vec{K},0)$. De l'expression ci-dessus pour $\varepsilon(\vec{K},0)$, il ressort qu'il n'y a pas de zéros et qu'il ne peut donc pas exister de petites ondes de densité électronique.

Appendice E.
Approximation sphérique (ou de Wigner-Seitz).

L'approximation sphérique (ou de Wigner-Seitz) consiste à supposer que les surfaces d'énergie constante sont sphériques et que les parties périodiques $u(\vec{r},\vec{k})$ des fonctions de Bloch $\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}.\vec{r}}\, u(\vec{r},\vec{k})$ ne dépendent dans chaque cellule que de r, de k et de $\vec{r} - \vec{k}$. L'extension à un système perturbé a déjà été faite par Roth[40]. Nous en présentons ici une démonstration simple donnant en particulier la forme exacte de l'amplitude de diffusion.

$u(\vec{r},\vec{k})$ satisfait l'équation où $V_R(\vec{r})$ est le potentiel périodique du réseau :

$$\left\{\Delta + 2\left[E(\vec{k}) - V_R(\vec{r})\right]\right\} u(\vec{r},\vec{k}) + 2i\,\vec{\nabla}_{\vec{r}}\, u(\vec{r},\vec{k}).\vec{k} - u(\vec{r},\vec{k})k^2 = 0 \quad .$$

En développant $u(\vec{r},\vec{k})$ et $E(\vec{k})$ en série de $\vec{k}$, on cherche de manière générale les solutions de l'équation de Schrödinger d'énergie sous la forme :

$$\psi = u(\vec{r},-i\vec{\nabla})\,\chi(\vec{r}) \quad , \qquad (E.1)$$

où l'opérateur $\vec{\nabla}$ n'opère qu'à droite. D'où :

$$u(\vec{r},-i\vec{\nabla})\left[E(-i\vec{\nabla}) - E\right]\chi(\vec{r}) \quad . \qquad (E.2)$$

Dans l'approximation sphérique, E ne dépend que de k^2 et, dans chaque cellule assimilée à une sphère, $u(\vec{r},\vec{k})$ a la symétrie de révolution autour de $\vec{k}$.

Alors, les solutions de $\left[E(-\Delta) - E\right]\chi(\vec{r}) = 0$ vérifient (E.2).

Si k est tel que $E(k^2) = E$, les solutions de $(\Delta + k^2)\chi(\vec{r}) = 0$ sont solutions de (E.2).

En particulier, les solutions de (E.2) peuvent alors prendre la forme :

$$\chi_\ell^m(\vec{r}) = u(\vec{r}, -i\vec{\nabla})\, Y_\ell^m(\Omega)\, j_\ell(kr) \quad , \qquad (E.3)$$

où $Y_\ell^m(\Omega)$ sont les harmoniques sphériques usuelles et $j_\ell(kr)$ les fonctions de Bessel régulières d'ordre ℓ.

En prenant l'origine au centre d'une cellule atomique, les solutions (E.3) ont la symétrie sphérique (ℓm) à l'intérieur de la sphère centrale; dans $u(\vec{r},-i\vec{\nabla})$, l'opérateur $\vec{\nabla}$ n'intervient que sous la forme $r.\vec{\nabla}$. Si on introduit une impureté dans la sphère centrale, créant un potentiel $V(\vec{r})$, l'équation (E.2) est transformée en :

$$u(\vec{r},-i\vec{\nabla})\left[E(-i\vec{\nabla}) - E\right]\varphi(\vec{r}) + V(\vec{r})\, u(\vec{r},-i\vec{\nabla})\, \varphi(\vec{r}) = 0 \quad . \qquad (E.4)$$

En définissant $W(\vec{r},-i\vec{\nabla})$ par :

$$u(\vec{r},-i\vec{\nabla})\, W(\vec{r},-i\vec{\nabla}) = V(\vec{r})\, u(\vec{r},-i\vec{\nabla}) \quad ,$$

l'équation (E.4) devient :

$$u(\vec{r},-i\vec{\nabla})\left[E(-i\vec{\nabla}) - E + W(r,-i\vec{\nabla})\right]\varphi(\vec{r}) = 0 \quad .$$

Dans l'approximation sphérique et avec un potentiel $V(\vec{r})$ sphérique et nul à l'extérieur de la sphère de Wigner-Seitz, $u(\vec{r},-i\vec{\nabla})$ ne dépendent que de r et $\frac{\partial}{\partial r}$ et il vient pour $\varphi(\vec{r})$:

$$\left[E(-\Delta) - E + W(r,\frac{\partial}{\partial r})\right]\varphi(\vec{r}) = 0 \quad . \qquad (E.5)$$

On peut analyser les fonctions d'énergie donnée en fonctions de symétrie (ℓm) à l'intérieur de la sphère :

$$\varphi_\ell^m = Y_\ell^m(\Omega)\, f_\ell(r) \quad .$$

A l'extérieur de la sphère, elles seront de la forme :

$$\varphi_\ell^m = u(\vec{r},-i\vec{\nabla})\, Y_\ell^m(\Omega)\left[\cos\eta_\ell\, j_\ell(kr) - \sin\eta_\ell\, \eta_\ell(kr)\right] \quad ,$$

les fonctions $\eta_\ell(kr)$ sont les fonctions de Bessel d'ordre ℓ non régulières à l'origine. Les quantités η_ℓ sont exactement les analogues des déphasages dans la théorie de la diffusion des particules libres. On peut les calculer soit en ajustant les fonctions φ_ℓ^m et leurs dérivées

à la surface de la sphère de Wigner-Seitz, soit en résolvant l'équation (E.5).

La fonction d'onde décrivant la diffusion d'un électron de vecteur d'onde incident $\vec{k}$ est (à l'extérieur de la sphère centrale) :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) + \sum_{\ell} (2\ell+1) i^{\ell} u(\vec{r},-i\vec{\nabla}) P_{\ell}(\cos\theta) \times \frac{(e^{2i\eta_{\ell}}-1)}{2}\left[j_{\ell}(kr) + i\,\eta_{\ell}(kr)\right] \quad , \quad (E.6)$$

θ étant l'angle de $\vec{r}$ et $\vec{k}$. En particulier, pour grand r, l'onde diffusée prend la forme :

$$\sum_{\ell} (2\ell+1)\, e^{i\eta_{\ell}} \sin\eta_{\ell} P_{\ell}(\cos\theta) \frac{\psi_{\vec{K}}(\vec{r})}{kr} \quad \text{où } \vec{K} = k\,\frac{\vec{r}}{r} \quad . \quad (E.7)$$

La règle de Friedel est valable pour les déphasages ainsi définis et la résistivité Δ due à une concentration c (petite) d'impuretés est donnée par la même formule que pour des électrons libres[20] :

$$\Delta = \frac{4\pi c}{\alpha k_F} \sum_{\ell} \ell \sin^2(\eta_{\ell}^F - \eta_{\ell-1}^F) \quad , \quad (E.8)$$

où α est le nombre d'électrons de conduction dans la matière et c la vitesse de la lumière.

Bibliographie

1) P. Averbuch, F. de Bergevin et W. Müller-Warmuth, C.R.A.S. 249, 2315 (1959)

1 bis) H. Sato, A. Arrott et R. Kikuchi, J. Phys. Chem. Solids, 10, 19 (1959)

2) R. Behringer, J. Phys. Chem. Solids, 2, 209 (1957)

3) A. Blandin et E. Daniel, J. Phys. Chem. Solids 10, 126 (1959)

4) A. Blandin et J. Friedel, J. Phys. Rad. 20, 160 (1959)

5) F.J. Blatt, Phys. Rev. 108, 285 (1957)

6) N. Bloembergen, Report Conf. on Defects in Crystalline Solids 1954, The Physical Society p. 1 (1955)

7) N. Bloembergen et T.J. Rowland, Acta Met. 1, 731 (1953)

8) A. Chapman et E. Seymour, Proc. Phys. Soc. 72, 797 (1958)

9) M.H. Cohen et F. Reif, Solid State Physics 3, Academic Press, New York (1957)

10) E. Daniel, Thèse (Paris, 1959)

11) H. Ehrenreich et M.H. Cohen, Phys. Rev. 115, 786 (1959)

12) P. de Faget de Casteljau et J. Friedel, J. Phys. Rad. 17, 27 (1956)

13) J. Friedel, Adv. in Physics, 3, 446 (1954)

14) J. Friedel, Can. J. Phys. 34, 1190 (1956)

15) J. Friedel, Les Dislocations, Gauthier-Villars, Paris (1956)

16) P.G. de Gennes, C.R.A.S. 247, 1836 (1958)

16 bis) P.G. de Gennes, P. Lafore et J.P. Millot, J. Phys. Chem. Solids 11, 105 (1959)

17) W.A. Harrison, Phys. Rev. 110, 14 (1958)

18) D. Hartree, Proc. Roy. Soc. A 151, 96 (1935)

19) V. Heine, Proc. Roy. Soc. A 240, 340 (1957)

20) R. Huang, Proc. Phys. Soc. A 60, 161 (1948)

21) J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A 243, 336 (1957)

22) W. Hume-Rothery, The Structure of Metals and Alloys, London Institute of Metals (1936)

23) W. Kohn, Phys. Rev. 115, 809 (1959)

24) W. Kohn, Phys. Rev. Lett. 2, 393 (1959)
25) W. Kohn et S.J. Nettel, Phys. Rev. Lett. 5, 8 (1960)
26) W. Kohn et S.H. Vosko, Phys. Rev. 119, 912 (1960)
27) J.S. Langer et S.H. Vosko, J. Phys. Chem. Solids 12, 196 (1960)
28) G. Leman, J. Phys. Chem. Solids, 13, 221 (1960)
29) W. Marshall, Phys. Rev. 118, 1519 (1960)
30) A. Messiah, Mécanique Quantique, tome II (Dunod, Paris, 1959)
31) N.F. Mott et H. Jones, Metals and Alloys, Oxford (1936)
32) L. Néel, J. Phys. Rad. 3, 160 (1932)
33) J. de Nobel et F.J. du Châtenier, Physica 25, 969 (1959)
34) P. Nozières et D. Pines, Nuovo Cimento 9, 470 (1958)
35) W. Opechovski, Physica 4, 181 (1937)
36) A.W. Overhauser, Phys. Rev. Lett. 4, 415 (1960)
37) J. Owen, M. Browne, V. Arp et A.F. Kip, J. Phys. Chem. Solids, 2, 85 (1957)
38) J. Owen, M. Browne, W. Knight et C. Kittel, Phys. Rev. 102, 1501 (1956)
39) D. Pines, Solid State Physics, vol. 1, Academic Press New York (1957)
40) L.M. Roth, Thèse (Harvard University, 1957)
41) T.J. Rowland, Acta Met. 3, 74 (1955)
42) T.J. Rowland, Phys. Rev. 119, 900 (1960)
43) M.A. Ruderman et C. Kittel, Phys. Rev. 96, 99 (1954)
44) L.I. Schiff, Quantum Mechanics, Mc-Graw Hill, New-York (1955)
45) C.J. Smithells, Metals Reference Book, Butterworths Scientific Publications, London (1955)
46) T. Sugawara, J. Phys. Soc. Japan, 12, 309 (1957)
47) T. Sugawara, J. Phys. Soc. Japan, 14, 643 (1959)
48) W. Van der Lugt, N. Poulis, G. Hardeman et W. Hass, Physica 23, 797 (1957)
49) C.R. Vassel, J. Phys. Chem. Solids 7, 90 (1958)
50) C.R. Vassel, Bergeakad. 6, 306 (1957)
51) R.M. Watson, Phys. Rev. 89, 575 (1953)
52) K. Yosida, Phys. Rev. 106, 893 (1957)
53) J.E. Zimmerman et F.E. Hoare, J. Phys. Chem. Solids 17, 52 (1960)

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

"LES LASERS"

Vu et approuvé :
Paris, le 21 Mars 1961
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Joseph PERES

Vu et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean SARRAILH